

Title	X線分光における微小ピークの高感度検出法及び基礎原子過程に関する研究( Dissertation_全文 )
Author(s)	中江, 保一
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2012-03-26
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k16850">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k16850</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

# X線分光における微小ピークの高感度 検出法及び基礎原子過程に関する研究

中江 保一



# 序

X 線計測分野において、放射光施設や回転対陰極 X 線管の使用による高計数率化が進み、既存のアナログ信号処理回路よりも高計数率化が容易な信号処理回路として DSP(Digital Signal Processor) が広く用いられている。しかし、そのアルゴリズムはブラックボックス化されており、実際に行われている処理を知ることが困難である。また、現在 DSP として市販されている信号処理回路は、デジタイザと共に、FPGA(Field Programmable Gate Array) 等の上にハードウェアとして実装されている。特定の処理だけを行う場合には FPGA や専用集積回路(IC) が高速である。しかし、回路設計とアルゴリズム開発を分離すれば、エンドユーザーによる信号処理アルゴリズムの追加・改変が容易になり、より柔軟な信号処理が可能になる。本論文ではデジタイザとして音声用デジタイザを使用し、デジタル信号処理を全てパーソナルコンピュータ上のソフトウェアで行うことで回路とアルゴリズムの開発を完全に分離した。エネルギー分散型検出器によるスペクトルの測定を行い、デジタイザをコンピュータのクロックノイズから遮蔽することで既存の DSP と同等のエネルギー分解能が得られることを示した。さらにスペクトルのバックグラウンドを低減するために、時間軸方向の対称性が低い信号を棄却するアルゴリズムを開発し信号/バックグラウンド比が向上することを示した。

本論文は 9 章からなっている。第 1 章は序論であり、デジタル信号処理と研究背景について解説を行った。第 2 章では、焦電結品を用いた電界イオン化/電界放射を行った。観測されたイオン/電子電流がこれまでに報告のないバースト状の変化を示すことを発見し、その成因について検討した。第 3 章では、音声用デジタイザを用いた X 線計測用ソフトウェアを開発し、CdTe 検出器を用いて  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線スペ



クトルを測定した。第4章では、3章で開発したソフトウェアを Si PIN 検出器と共に用いることで、蛍光 X 線分野で広く使われる 2 – 25 keV のエネルギー領域での蛍光 X 線分析を行った。第5章では、音声用デジタイザをコンピュータのクロックノイズから遮蔽することで信号/ノイズ比を向上させ、既存の係数回路と同等のエネルギー分解能を達成した。第6章では、可視光用検出器として市販されている Si PIN 検出器を X 線の検出器として用い、X 線計数器を作製した。ガイガーミュラー管との比較を行い X 線の検出器として使用できることを示した。また、同検出器を用いて印刷用紙、フロッピーディスクプラッタを試料として X 線透過率を測定し、枚数による透過率の変化から厚み計としての応用可能性を示した。第7章では、音声用デジタイザと筆者が開発したソフトウェアを二結晶型蛍光 X 線分光装置と共に用いて Mn 化合物の  $K\beta$  スペクトルを測定し、微小な  $K\beta_5$  サテライトピーク強度の化合物による変化について検討を行った。第8章では、信号の時間軸方向の対称性を評価し、ノイズによって歪んだ信号を棄却することでバックグラウンドを低減するアルゴリズムを開発し、信号/バックグラウンド比が向上することを示した。第9章は結論であり本論文で得られた知見をまとめている。

# 謝辞

本論文は、筆者が京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の博士課程在学中に得た研究成果をまとめたものである。本研究を行うきっかけを与えていただくとともに、懇切な御指導を賜りました京都大学大学院工学研究科教授 河合 潤 先生に厚く御礼申し上げます。また、京都大学大学院工学研究科教授 大塚 浩二 先生、京都大学大学院工学研究科教授 酒井 明 先生には本論文をまとめるに際して丁寧な御指導を賜り深く感謝致します。筆者が開発したソフトウェアを発売するにあたりお世話になった株式会社エックスレイプレシジョン 細川 好則 氏、研究を行う上で様々なご助言を頂きました徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 准教授 山本 孝 先生、京都大学大学院工学研究科助教 弓削 是貴 先生、京都大学大学院工学研究科助教 今宿 晋 先生に深く感謝致します。LiTaO<sub>3</sub> 単結晶を提供いただいた信越化学工業株式会社 国谷 譲治 氏に感謝します。

また本研究は独立行政法人科学技術振興機構の平成 21 年度 重点地域研究開発推進プログラム (地域ニーズ即応型) 及び先端計測分析技術・機器開発事業「ハンディー型全反射蛍光 X 線元素センサ」により始められ、開発したソフトウェアもその成果の一部である。

最後に、筆者の研究生生活を支えて下さった家族、友人、研究室のメンバに感謝します。



# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>11</b>
1.1	デジタル信号処理 . . . . .	11
1.2	X 線計測におけるデジタル信号処理 . . . . .	12
<b>第 2 章</b>	<b>焦電結晶によるバースト状の電界放射</b>	<b>15</b>
2.1	緒言 . . . . .	15
2.2	焦電結晶による電界イオン化及び電界放射装置 . . . . .	16
2.3	イオン電流及び電子電流の計測 . . . . .	16
2.4	バースト状の電子電流 . . . . .	17
2.5	異なる真空度の下でのイオン/電子電流の変化 . . . . .	17
2.6	結言 . . . . .	18
	参考文献 . . . . .	19
<b>第 3 章</b>	<b>音声用デジタイザを用いた X 線計測: CdTe 検出器への応用</b>	<b>23</b>
3.1	緒言 . . . . .	23
3.2	音声用デジタイザと CdTe 検出器を用いた X 線計測装置 . . . . .	24
3.3	$^{226}\text{Ra}$ RI 線源からの X 線スペクトル計測 . . . . .	25
3.4	信号処理及びデータ転送速度の検討 . . . . .	26
3.5	結言 . . . . .	26
	参考文献 . . . . .	28

第 4 章	音声用デジタイザを用いた X 線計測:Si PIN 検出器によるスペクトルの測定	33
4.1	緒言	33
4.2	実験方法	34
4.2.1	音声用デジタイザと Si PIN 検出器を用いた X 線計測装置	34
4.2.2	分析ソフトウェア	34
4.3	最適なパラメータの決定方法	35
4.4	ステンレス鋼の蛍光 X 線スペクトル測定	36
4.5	結言	37
	参考文献	38
第 5 章	音声用デジタイザによる X 線計測:ノイズ低減によるエネルギー分解能の向上	47
5.1	緒言	47
5.2	ノイズ低減のための測定装置	47
5.3	シリコンドリフト検出器を用いたステンレス鋼の蛍光 X 線スペクトル測定	48
5.4	CdTe 検出器を用いた $^{226}\text{Ra}$ RI 線源からの X 線スペクトル測定	49
5.5	OCR vs. ICR とエネルギー直線性	49
5.6	結言	50
	参考文献	51
第 6 章	可視光検出用 Si PIN を用いた X 線カウンター	59
6.1	緒言	59
6.2	実験装置	59
6.3	ガイガーミュラー管との計数率比較	60
6.4	厚み測定への応用可能性の検討	61
6.5	結言	61
	参考文献	63

第 7 章	3d 遷移金属における $K\beta_5$ サテライトピークと XANES プレエッジピークの類似性	71
7.1	緒言 . . . . .	71
7.2	試料と測定条件 . . . . .	71
7.3	$K\beta$ スペクトルの測定と化合物による $K\beta_5$ 強度の変化 . . . . .	72
7.4	結言 . . . . .	75
	参考文献 . . . . .	76
第 8 章	時間対称性によるノイズ低減アルゴリズム	83
8.1	緒言 . . . . .	83
8.2	実験方法 . . . . .	83
8.2.1	ノイズ低減アルゴリズム . . . . .	84
8.3	結果と考察 . . . . .	84
8.4	結言 . . . . .	85
	参考文献 . . . . .	85
第 9 章	結論	91
付録 A	音声入力デジタイザを用いた信号測定ソフトウェア	93
A.1	信号の取得 . . . . .	93
A.2	音声入力デバイスを開く . . . . .	94
A.3	入力を開始する . . . . .	96
A.4	記録された信号を配列にコピーする . . . . .	97
A.5	入力を停止する . . . . .	100
A.6	デバイスを閉じる . . . . .	100
A.7	C# で Windows API を使用する . . . . .	101
業績リスト		103
原著論文		103

---

国際会議での発表 . . . . .	103
国内会議での発表 . . . . .	104
ソフトウェア . . . . .	106



## 第 1 章

### 序論

I often say that when you can measure what you are speaking about, and express it in numbers, you know something about it; but when you cannot measure it, when you cannot express it in numbers, your knowledge is of a meager and unsatisfactory kind; it may be the beginning of knowledge, but you have scarcely in your thoughts advanced to the state of science, whatever the matter may be. So therefore, if science is measurement, then without metrology there can be no science.

— *William Thompson (Lord Kelvin), lecture to the Institution of Civil Engineers, May 3, 1883.*

ケルビン卿の言葉にもあるように、計測は科学に欠くことのできない構成要素である。科学の歴史は計測法の発展の歴史と言うこともできるだろう。さまざまな計測器が各分野で生み出され、科学計測に用いられている。計測で得られた結果に対して様々な処理を行い、測定対象に関する知見を得ることで初めて科学的な議論が可能となる。近代においては、多くの計測器が電気信号として計測値を読みだしている。

#### 1.1 デジタル信号処理

ここで“信号”と呼ぶのは、時間あるいは空間に伴って変化する任意の事象の数値的な表現のことである。また“信号処理”という言葉は、信号に含まれる情報を修正、分析あるいは操作する任意の演算を表す。鴨川の水温による簡単な例を考えると：物理量に対する数値的なモデル（例えば絶対温度 [K]）に従って、ある地点での水温の時間発展を任意の方法で記録することができる。これは水温“信号”と呼べるものであり、この信号に対して、紙と鉛筆を用いて簡単な処理操作を行うことができる。例えばグラフ用紙にプロッ



トすることもできるし、水温の日平均を計算するという“信号処理”を行うこともできる。

信号処理は、物理量そのものに対してではなく、数値化された物理量の“抽象的表現”に対して行われることに注意する必要がある。つまり、選択した抽象化の方法が、信号処理の性質を決定する。例えば、温度調節器は全体としては信号処理システムとは言えないが、温度の測定値をトリガーとして加熱器のスイッチを ON/OFF するフィードバック制御器という信号処理部分を有していることは間違いない。この信号処理部分の物理的性質は温度モデルの取り方に依存している。単純に考えると、金属をセンサとして、熱膨張を使った機械的な装置で実現できる。少し複雑な装置を考えると、温度信号を熱電対の起電力によって表現する装置で実現でき、この場合に使用される信号処理部分はオペアンプによって構成できる。

デジタル信号処理の形容詞“デジタル”は、指を意味するラテン語 *digitus* に由来している。指は、すべての値が究極的には整数値で表現されるというデジタルの世界観を単純明快に表している。指折り、あるいは頭を使って数えることは最も原始的かつ基礎的な抽象化の方法である。誰でも子供の頃に、共通する基本的な性質によるモデル化によって、異なる複数の対称（例えば大豆と小豆）を共通の認識体系に持ち込むことを学んでいる。デジタル信号処理は、時間を含むすべての事象が整数値で記述されるような信号処理の形態である。言い換えれば、ここで選択した抽象的表現はどんな対称にも可算性を付加するものであると言える。前述の水温に関する思考実験を考えても、測定時点は可算な集合（ある日の時間）であるし、測定値そのものも可算な集合（温度計の目盛から読み取った有限の数）である。デジタル信号処理において基礎となる抽象的な表現は、信号の起源によらず常に自然数の集合である。しがたって、処理デバイスの物理的な性質も常に同じものとなる。これを実現するのが一般的にマイクロプロセッサと呼ばれるデジタル演算器である。デジタル信号処理の有用性と今日の成功は、すべての信号を同様に扱うことができるという基本的性質によるものである。

## 1.2 X線計測におけるデジタル信号処理

金属材料、半導体、有機材料など各種材料の劣化や性能の向上、環境汚染、疾病等に微量元素が深く関わっている場合が多い。微量な有害元素に対する法的な規制も厳しくなっており、微量元素を検出するための

高感度検出法が求められている。非破壊で全元素の同時分析が可能であることから、蛍光 X 線も広く用いられている。計数率を上げることで微小ピークの検出下限を改善すべく、回転対陰極型 X 線発生装置やシンクロトロン放射光などの強力な X 線源の利用が一般的になってきた。しかし、このような光源の技術の進歩に比べ、検出器の最大計数率は大きく進歩しておらず、その計数率が事実上の制約となることも多い。元素分析に限らず、X 線回折、XAFS(X-ray absorption fine structure)、X 線反射率測定などにおいても強い X 線を扱うことは普通であり、時間あたりに計数される光子数、すなわち計数率が数 100 k ~ 数 M カウント/秒 程度まで高くなった時でも少ない数え落としで計数できるような、新しい検出器が求められている。検出器に対する高計数率化の要求を満たすためには、検出素子の開発よりも、高計数率を実現するための信号処理部の開発が必要である。高計数率測定では既に計数率が、デジタイザや演算回路の速度によって律速されており、従来のアルゴリズムをより高速なデジタル回路で実現するというアプローチだけでなく、新たなアルゴリズムの開発が必要である。また微量元素等による微小ピークを高効率で検出するためには、X 線の計数率を上げるだけでなく、スペクトルのバックグラウンドを低減することが必要である。

アルゴリズムの開発と実装は高速な信号処理回路を FPGA(Field Programmable Gate Array) 等の上に構築することで行われることが多いが、市販されている DSP(Digital Signal Processor) のアルゴリズムはブラックボックス化されており、アルゴリズムの概要を知ることはできても実際のアルゴリズムを知ることが難しい。加えて、FPGA はデバッグにおける問題追跡が純粋なソフトウェアに比べて困難である。また、高速なデジタル回路を正しく動作させるために力を割くことは、アルゴリズムの開発に無関係な障害を作ってしまう。DSP で行われている処理は、信号のデジタイズ部分と各種デジタルフィルタの適用部分に分けることができる。前者はアナログからデジタルへの変換でありハードウェアによる処理が不可避であるが、後者は完全にソフトウェアの領域である。つまり、デジタイズした信号さえ有れば、デジタルフィルタの研究と開発を完全にハードウェアの問題から切り離すことが可能となる。

そこで本研究では、デジタイザによらず使用可能な X 線分析ソフトウェアを開発した。開発したソフトウェアを音声用のデジタイザと共に用いることで蛍光 X 線分析を行い、専用の回路を用いることなく分析できることを示した。同ソフトウェアを使用して二結晶型蛍光 X 線分光装置を用いた Mn 化合物の Mn

$K\beta$  スペクトル測定を行い, 微小な  $K\beta_5$  サテライトピーク強度の化合物による変化について検討した. さらに, 信号を対称性により選別するアルゴリズムを開発し, 低エネルギー領域におけるノイズを低減した.



## 第 2 章

# 焦電結晶によるバースト状の電界放射

### 2.1 緒言

焦電結晶は赤外線検出器として広く用いられてきた [1]. また, 可搬型装置の高圧電源を焦電結晶で置き換えることは, 装置の小型化に有用である. 1992 年に Brownridge が焦電結晶を用いて, 高圧電源を必要としない X 線管を製作し報告しており [2, 3], 蛍光 X 線分析に応用されている [4–7]. 2005 年には Geuther らが, 真空チャンバー内で 2 つの焦電結晶を対向させて配置し, より高いエネルギーの X 線が発生することを報告した [8]. また, 2010 年に弘らが焦電結晶を対向させる配置のポータブルサイズの X 線管を製作し, 80 keV までの X 線が発生したとの報告を行っている [9]. この焦電結晶を使った X 線管は, 乾電池でも動作するため可搬性に優れ, 出力が低いので法的な規制を受けないといったメリットを持つ. しかし, 一定間隔で焦電結晶の加熱と冷却を繰り返すため, 管電流が一定でなく時間と共に変化するというデメリットがある. 焦電結晶を真空条件下で用いた電子/イオンビームの発生及び輸送に関する研究が行われている [10–16]. 2007 年には, 焦電結晶を大気圧下で放電させて有機物サンプルのイオン化に使用し, 質量分析を行ったと Neidholdt と Beauchamp によって報告された [20].  $\text{LiTaO}_3$  を加熱/冷却した際に表面で起こる放電によってイオン化を行い, 真空中に導入することで正/負イオンの質量スペクトルを測定している. さらに Naranjo らによって, 焦電結晶を用いて D-D 核融合を起こし中性子源に応用可能であることが報告された [16–18]. この報告での重水素の加速は, 焦電結晶による電圧をナノスケールの先端半径を持つ針状電極に印加することで, 重水素を電界イオン化し  $\text{D}^+$ ,  $\text{D}^{2+}$  イオンを加速している. ここで用いられた電界イオン化及び電界放射はイオン/電子源としてよく知られた現象である. そこで焦電結晶に針状電極を取り付けて電界イオン化及び電界放射を行い, 電流の変化を測定することで焦電結晶を用いた X 線管の管電流安

定化の可能性を検討した。

## 2.2 焦電結晶による電界イオン化及び電界放射装置

荷電粒子による電流を測定するための装置を製作した。Fig. 2.1にその装置の概略図を示す。LiTaO<sub>3</sub>単結晶 (5 × 5 × 10 mm; z 軸方向が 10 mm) を、z 軸方向が検出器に垂直になるように加熱冷却用のペルチェ素子に接着した。このとき、+z 面 (加熱した際に負に帯電する面) が常にアース電位になるように銅のプレートを経ルチェ素子と焦電結晶の間に挟み、焦電結晶の温度変化を測定するための熱電対を取り付けた。-z 側 (加熱した際正に帯電する面) においても、xy 面内の電位を均一にするため、先端に銀電極 (3 × 3 × 4 mm) を導電性接着剤で固定した。銀電極の中心に直径 0.5 mm の穴をあけ STM(Scanning Tunneling Microscope) 用のタングステン針を固定した。アースしたメッシュ電極とターゲット電極からなる荷電粒子検出器を作製した。荷電粒子が電極先端部で生成され、対向するアース電位のメッシュ電極に向けて加速される。この加速された荷電粒子がターゲット電極に衝突する。ターゲット電極からアースに流れる電流をピコアンメーター (KEITHLEY 6512) を用いて測定した。

## 2.3 イオン電流及び電子電流の計測

焦電結晶を加熱、冷却した際の電流及び温度と温度変化率を Fig. 2.2に示す。LiTaO<sub>3</sub> を 28 °C(室温) から 70 °C まで加熱した後に徐冷した。真空度は 10<sup>-6</sup> torr に保ち、結晶の加熱はペルチェ素子に一定の電圧 (4 V) を加えて行った。結晶を加熱した際、イオン電流は最大で 0.22 nA であった。t = 15 sec において加熱を開始した。加熱を開始してから 15 秒後、t = 30 sec からイオン電流が急速に増加し、t = 60 sec で最大値 0.22 nA に到達した。そこから t = 320 sec に至る範囲ではイオン電流は徐々に減少している。これは、温度の変化率が小さくなることで電荷の供給速度が低下し、イオン化に際して失われる電荷に対して、タングステン針に供給される電荷が少なくなることでイオン電流が減少するからであると考えられる。t = 320 sec においてペルチェ素子の電源を切り徐冷を開始した。t = 360 sec までに残っていた正の表面電荷が中和され、電子の電界放射が開始された。電子電流がこれまでに報告の無いバースト状の変化を示した。

## 2.4 バースト状の電子電流

結晶を加熱した際に観測された電界イオン電流は、過去のいずれの文献でも、滑らかな変化を示している [16, 19]. これはタングステンの針状電極の先端にできた強電場領域に飛来する原子/分子の密度によって電流が律速されていたからだと考えられる. 本実験の電子電流はバースト状の電流として観測された. 過去の報告では電子電流もイオン電流と同様に滑らかな変化を示している [9, 15]. このバースト状の電子放射は、焦電効果による電荷の供給速度が電子電流によって電荷を失う速度に比べて小さいことが原因と考えられる. タングステン針及び銀電極からの電子の放出速度は非常に高速である. しかしながら,  $\text{LiTaO}_3$  結晶からの電荷の供給速度は温度の変化率によって律速されている. まず, 焦電効果によって負の電荷が供給され, タングステン針先端の電場強度が電界放射可能な強度に上昇すると針から電子が放出される. 電子の放出によって負電荷を失うと, タングステン針の先端の電場が弱くなって電界放射が止まる. 温度の変化中にこのプロセスを繰り返すことで, バースト状の電子電流が観測されることが考えられる.

## 2.5 異なる真空度の下でのイオン/電子電流の変化

Fig. 2.3に異なる真空度の下で同様に焦電結晶を加熱/冷却した際のイオン/電子電流の変化を示した. Fig. 2.3a は真空度  $10^{-2}$  torr で測定した結果で, 結晶を加熱した際に観測されたイオン電流も電子電流と同様にバースト状になっている. ピーク高の変化はより高い真空度で測定した場合のイオン電流の変化と同様の傾向を示した. しかし  $t = 300$  sec において加熱を止め徐冷に移行すると, 即座に電子電流が観測されており, より高い真空度での測定結果と大きく異なる. これは気体分子の密度が高く, 加熱の終了時点ですでに表面電荷が中和されているためである. これらの結果は気体密度が上がったことで, タングステン針の先端部に供給される分子の数が焦電効果による電荷の供給速度を上回ったためと考えられる. 電子電流はバースト状であるが, 各パルスのピーク電流は圧力が高くなるにつれて低くなっている. また, バースト状の電子電流のパルス高は気体圧力が高くなるにしたがって低くなっており, これは電子の平均自由行程による影響と考えられる.



## 2.6 結言

4 V の電源とペルチェモジュールを使用して z 軸方向の長さが 10 mm の  $\text{LiTaO}_3$  単結晶を加熱及び冷却することで生じる 50 kV 程度の電位差を電界イオン化, 電界放射用の高電圧電源として使用し, イオン/電子電流を測定した. タングステン針を取り付けた焦電結晶を負に帯電させた際に, 電子電流がバースト状の変化を示す現象を発見した.  $10^{-2}$  torr 程度の低真空下ではイオン電流もバースト状の変化を示した. このことから, 焦電結晶の電荷供給速度が電界放射, 電界イオン化による電荷輸送速度よりも小さくなり, 一時的に電圧が低下することが原因であると分かる. バースト状の電流は X 線の管電流制御を困難にすると考えられるが, 焦電効果による電荷の供給量は焦電結晶の断面積に比例するので, 管電流に見合うだけの断面積を確保すれば良い. さらに, バースト状の電子及びイオンビームを活用すれば, 時間変化を測定するようなデバイスへの応用も期待できる.

## 参考文献

- [1] S.B. Lang: *Phys. Today* **58** (8), 31 (2005).
- [2] J.D. Brownridge: *Nature* **358**, 287 (1992).
- [3] J.D. Brownridge and S. Reboy: *J. Appl. Phys.* **86**, 640 (1999).
- [4] H. Ida and J. Kawai: *Anal. Bioanal. Chem.* **379**, 735 (2004).
- [5] J.D. Brownridge and S.M. Shafroth: *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1298 (2004).
- [6] H. Ida and J. Kawai: *Anal. Sci.* **20**, 1211 (2004).
- [7] S. Hatakeyama, S. Kunimura, N. Sasaki, T. Yamamoto and J. Kawai: *Anal. Sci.* **24**, 847 (2008).
- [8] J.A. Geuther and Y. Danon: *J. Appl. Phys.* **97**, 104916 (2005).
- [9] 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤: *X 線分析の進歩* **41**, 195 (2010).
- [10] J.D. Brownridge, S.M. Shafroth, D.W. Trott, B.R. Stoner and W.H. Hooke: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1158 (2001).
- [11] J.D. Brownridge and S. Sharoth: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3364 (2001).
- [12] N. Kukhtarev, J.D.T. Kukhtareva, M. Bayssie, J. Wang and J.D. Brownridge: *J. Appl. Phys.* **96**, 6794 (2004).
- [13] J.D. Brownridge and S.M. Shafroth: *J. Electrostat.* **63**, 249 (2005).
- [14] J.A. Geuther and Y. Danon: *J. Appl. Phys.* **97**, 074109 (2005).
- [15] M. Bayssie, J.D. Brownridge, N. Kukhtarev, T. Kukhtarev and J.C. Wang: *Nucl. Instrum. Meth. B* **241**, 913 (2005).
- [16] J.A. Geuther and Y. Danon: *Nucl. Instrum. Meth. B* **261**, 110 (2007).
- [17] B. Naranjo, J.K. Gimzewski and S. Putterman: *Nature* **434**, 1115 (2005).
- [18] J. Geuther, Y. Danon and F. Saglime: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 054803 (2006).
- [19] V. Tang, G. Meyer, J. Morse, G. Schmid, C. Spadaccini, P. Kerr, B. Rusnak, S. Sampayan, B. Naranjo and S. Putterman: *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 123504 (2007).
- [20] E.L. Neidholdt and J.L. Beauchamp: *Anal. Chem.* **79**, 3945 (2007).



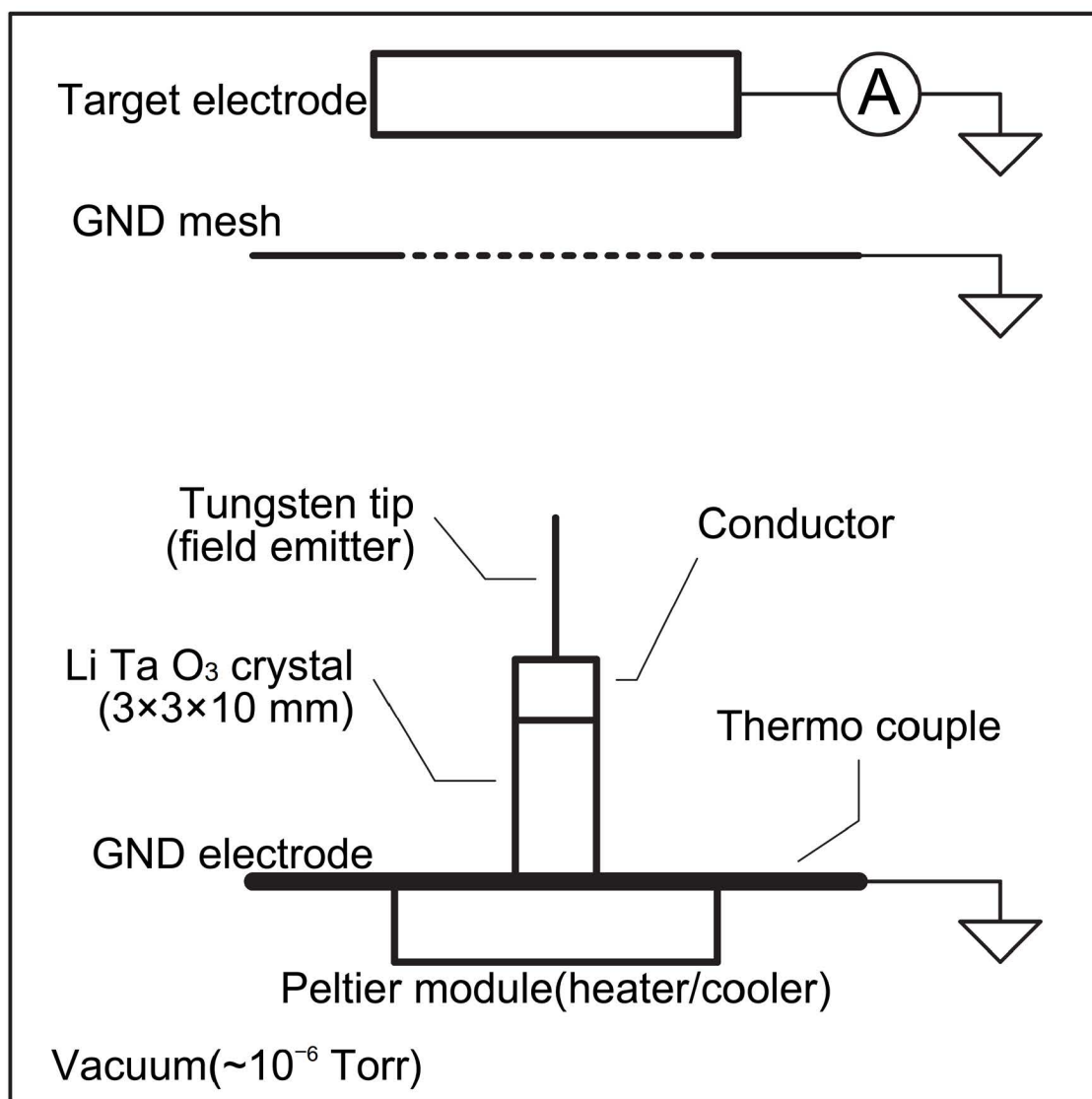


Fig. 2.1 A schematic drawing of the experimental setup.  $\text{LiTaO}_3$  crystal attached with a tungsten tip (15 mm long STM probe tip with  $0.1 \mu\text{m}$  tip radius) cemented on a grounded electrode plate and heated / cooled with peltier module. Charged particle detector (GND mesh and detector electrode) was placed in front of the tip.

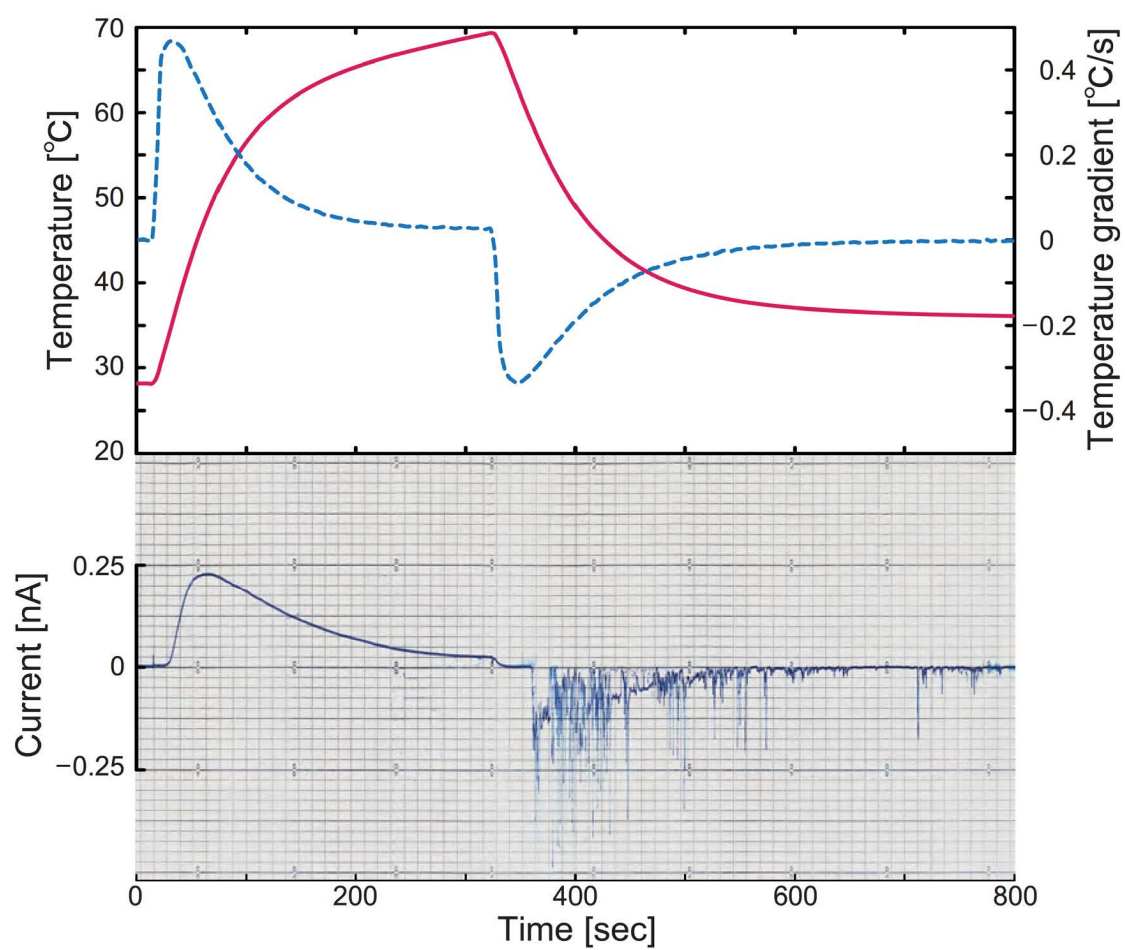


Fig. 2.2 Ion and electron current (blue solid line) with temperature (red solid line) and gradient of temperature (blue dashed line) of the  $\text{LiTaO}_3$  crystal measured on heating and cooling the crystal.

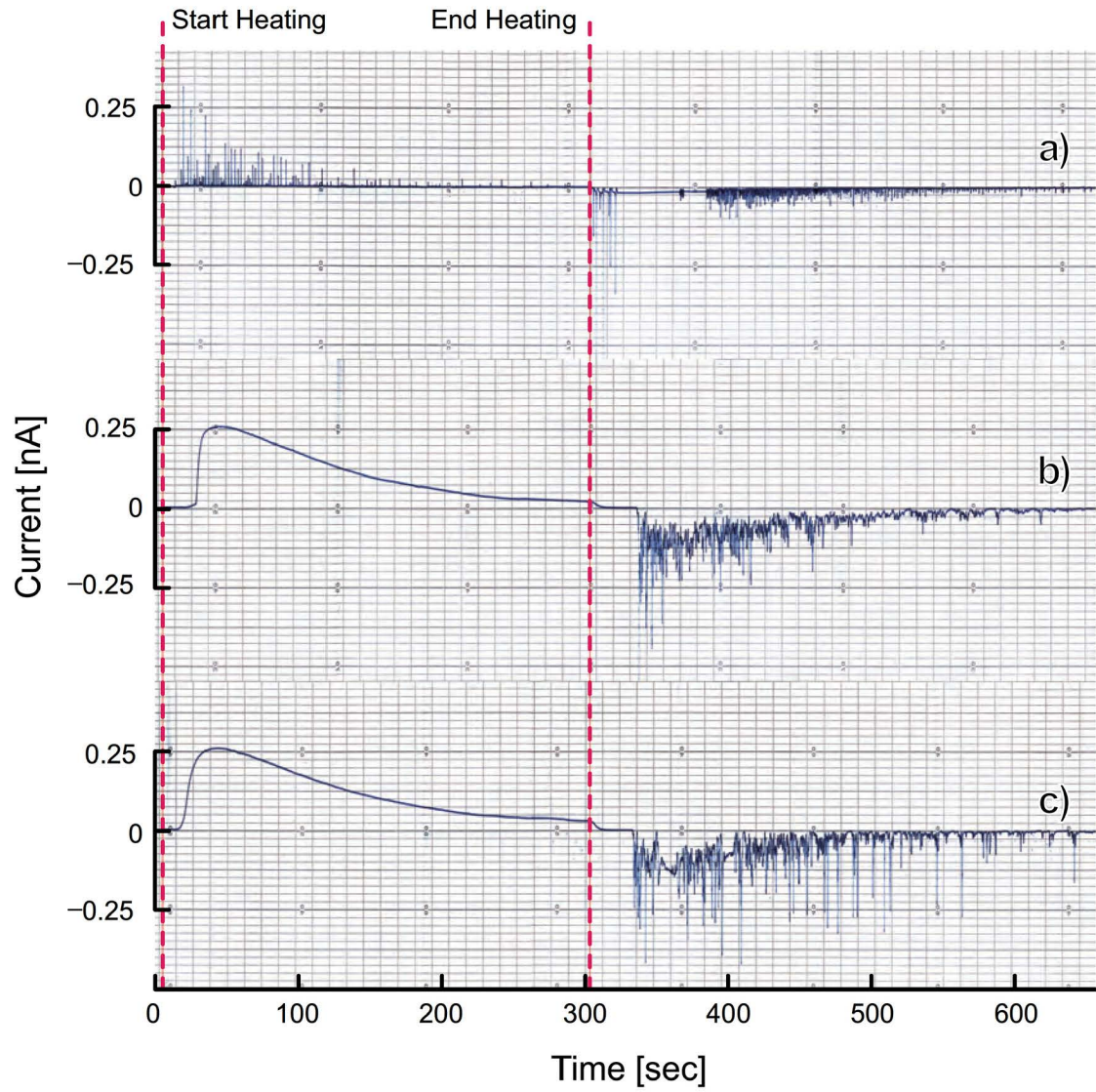


Fig. 2.3 Ion and electron current measured on heating and cooling the crystal under different pressure. a)  $10^{-2}$  torr, b)  $10^{-4}$  torr, c)  $10^{-6}$  torr.

## 第3章

# 音声用デジタイザを用いた X 線計測: CdTe 検出器への応用

### 3.1 緒言

これまで, X 線スペクトルの測定には NIM(Nuclear Instrument Modules) 規格などの専用の放射線計数回路が必要であると考えられてきた. 信号処理によって得られた最終的なスペクトルがコンピュータに送信されていた. 本章では, そのような専用の放射線計数回路を用いることなく X 線スペクトルを得る方法について報告する. 放射線計数回路の代わりにパーソナルコンピュータ (例えば, “デスクトップコンピュータ”, “ノート型コンピュータ”, “ネットブック”, “スマートフォン” 等) を用いた. 一般にこれらのコンピュータはデジタイズされた信号処理後のデータを扱うことにのみ用いられている: X 線スペクトルはプリアンプ, A/D コンバータ, DSP(Digital Signal Processor) による信号処理の結果として得られ, コンピュータには最終的なスペクトルだけが送られる. コンピュータも高い信号処理能力を備えているにも関わらず, データの蓄積にのみ使用されているのが現状である.

専用の回路による信号処理は特定用途に限定した場合には高速な処理が実現可能であるという利点があるが, 実際の使用者による改良・改変が困難である. それに対して, ソフトウェアによる信号処理は仕様さえ公開されていれば構成要素を簡単に追加・改良・改変することができる.

ノート型コンピュータの, エネルギー分散型 X 線検出器の A/D コンバータと DSP としての応用可能性を評価した. プリアンプ信号のデジタイズには音声用の A/D コンバータを使用した. また信号処理用ソフ



トウェアを開発し、デジタイズ後の信号処理に用いた。

近年のコンピュータは音声入力用に高分解能の A/D コンバータを備えている。本章で用いたノート型コンピュータに内蔵されている A/D コンバータは、70 mVrms の信号を 16 bit, 96 kS/s(kilo-Samples/second) の量子化ビット数及び時間分解能で記録することができる [1]。96 kS/s のサンプリング周波数は X 線計測には遅すぎると思われるかもしれないが、10 kcps(ナイキスト周波数の 20 %) 程度の計測であれば十分使用可能である。

### 3.2 音声用デジタイザと CdTe 検出器を用いた X 線計測装置

ショットキー CdTe X 線検出器 (SCT202003, CLEAR-PULSE) を接続したプリアンプ (142B, ORTEC) の出力信号をノート型コンピュータ (Let's Note CF-W8, Panasonic) のマイク端子から直接録音し、ノート型コンピュータ上のソフトウェアによって波形整形及び波高分析を行った (Fig. 3.1)。また、CdTe 半導体検出器及び付属のプリアンプ (XR-100CdTe, AMPTEK) を用いた X 線計測を行った。プリアンプの出力をノート型コンピュータのマイク端子から録音し、本章で開発したソフトウェアを用いて分析を行った。比較の為にメインアンプ (PX2T-CdTe, AMPTEK) と MCA(PocketMCA8000, AMPTEK) を用いた測定も行った。

Fig. 3.2に今回用いた方法を既存の信号処理方法と比較したブロックダイアグラムを示す。本章で用いた音声デジタイザを用いる方法 (Fig. 3.2a) と比較の為に用いたアナログ回路による既存の方法 (Fig. 3.2b)、本章では使用していないが、デジタル信号処理回路による既存の方法 (Fig. 3.2c) である。音声デジタイザを用いる方法ではプリアンプからの信号を音声デジタイザによりデジタイズし、直接ソフトウェアで処理するので信号処理のための専用回路を必要としない。

本章で用いたノート型コンピュータは音声入力用のマイク入力端子を 1 つ備えているが、3.2 V の電圧がコンデンサマイクの駆動用に信号線に印加されている。入力インピーダンスは 9.6 k $\Omega$  でありダイナミックレンジは 70 mVrms であった。マイク端子から録音する際には入力レンジに適合するようにプリアンプ

の出力を 1/25 に抵抗分圧した. 二つの実験では同じ  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源 (ガイガーカウンターの校正用 RI 線源) からの X 線を測定した.

### 3.3 $^{226}\text{Ra}$ RI 線源からの X 線スペクトル計測

Fig. 3.3に Bi  $K\alpha$  線 (77.1 keV) のプリアンプからの信号と数値微分による 1 階微分を時間に対してプロットしたものを示した. この 1 階微分に対して波高分析を行うことでエネルギースペクトルが得られる.

最適な時定数 (微分に用いるデータ点数) は, 記録したプリアンプからの信号を 25 倍速で再生しながら分析し, Bi  $K\alpha$  線の半値幅が最低値となる時定数とした. 1 度に 4 つの時定数に対してスペクトルを得た. この解析はオフラインで行った.

得られた最適な時定数を用いてリアルタイム分析を行うことで得たスペクトルが Fig. 3.4a である. また, アナログの波形整形アンプとマルチチャネルアナライザを用いて計測したスペクトルを Fig. 3.4b に示した. Bi の  $K\alpha$ ,  $K\beta$  と Dy の  $K\alpha$ ,  $K\beta$  が観測された. 2 つのスペクトルは同一の  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線を測定して得られたスペクトルである. Bi  $K\alpha$  ピークの半値幅は Fig. 3.4a で 5.6 keV, Fig. 3.4b で 5.4 keV であった. 音声デジタイザを用いる方法でも既存のアナログ信号処理回路を用いた測定と同等のエネルギー分解能が得られた.

ハードウェアによる信号処理では, パラメータの選択に設計時に決められた非常に強い制限が存在する. また, 1 度に 1 つのパラメータセットの測定しかできない. 従って, 最適なパラメータを得るためには繰り返し測定する必要がある. これに対して, ソフトウェアによる信号処理ではパラメータは容易に拡張可能であり, 1 度の計測で複数のパラメータセットに対してスペクトルを得ることもできる. また本章で時定数を決める際に行ったように, 記録した信号に対してパラメータを変更しながら信号処理を行いスペクトルを得ることも可能である. 従って 1 度の測定で全てのパラメータの調整が可能である.

### 3.4 信号処理及びデータ転送速度の検討

時定数を最適化する際に述べたように,本章で用いたノート型コンピュータでも,記録したプリアンプの信号を 25 倍速で 4 系統同時に処理することが可能であった.これは 1 系統の A/D コンバータであれば, 16 bit 9.6 MS/s の信号処理に必要な演算能力を有していることを示している.

A/D コンバータからのデータの転送速度についての例としてハードディスクドライブと PCIe(Peripheral Component Interconnect Express) の通信規格を示す. まずハードディスクドライブは SATA(Serial Advanced Technology Attachment) [2], SAS(Serial Attached Small Computer System Interface) [3] の双方で 4.8 Gbps の転送速度がサポートされている. また, PCIe では 1 レーンあたり 4 Gbps(1 デバイスあたり最大 32 レーン) の転送速度がサポートされている [4].

これらの通信速度に対して,放射線計数用 DSP に用いられている A/D コンバータに必要な通信速度は, 1 Gbps に満たない(市販されている DSP の A/D コンバータは, 12 bit 40 MS/s [5], 14 bit 50 MS/s [6], 12 bit 80 MS/s [7]). 通信速度は, 高速な A/D コンバータのデータ転送に十分な速度であるので, パーソナルコンピュータは放射線計数用 DSP として十分な能力を備えていると言える.

### 3.5 結言

専用の計数用 A/D コンバータと DSP の代わりにパーソナルコンピュータを用いて X 線の計測が可能であることを示した.  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線計測を行い Bi 及び Dy のピークを観測した. Bi  $K\alpha$  ピークの半値幅は本章の音声デジタイザを用いる方法で 5.6 keV であり, 既存のアナログ信号処理による 5.4 keV と同等の性能が得られた.

オンラインでの分析だけでなく,一度記録したプリアンプ信号に対してのオフライン分析も行い,最適なパラメータの組を一度の計測で得られることを示した. 既存の DSP では決められたパラメータに対するオンライン分析しかできないが,本章で用いた音声デジタイザとソフトウェアによる信号処理を行う方法

では, 記録した信号に対してオフライン分析が可能である. 一度デジタルデータとして記録してしまえば, プリアンプ信号を一切変化させることなく, 異なるパラメータや異なるフィルタによる信号処理を行うことができる. 何年後であっても, 実験条件の違いに全く影響されず新たに考案したフィルタの性能やパラメータによる違いだけを評価することが可能である.

本章の方法は X 線だけでなく, あらゆる電気信号の処理に応用可能である. スマートフォン等はパーソナルコンピュータと非常に近いオペレーティングシステムを搭載しているので, 大きな変更なく携帯可能な分析装置にも応用可能である.



## 参考文献

- [1] High definition Audio SoundMAX<sup>®</sup>Codec, AD1884, ANALOG DEVICES  
(<http://www.analog.com/static/imported-files/datasheets/AD1884.pdf>). Retrieved 2010-06-02.
- [2] Serial ATA Revision 3.0 Specifications, Serial ATA International Organization  
(<http://www.serialata.org/>). Retrieved 2010-06-02.
- [3] Serial Attached SCSI 2.0 Specifications, SCSI Trade Association  
(<http://www.scsita.org/>). Retrieved 2010-06-02.
- [4] PCIe<sup>®</sup>Base 2.0 Specifications, The PCI Special Interest Group  
(<http://www.pcisig.com/>). Retrieved 2010-06-02.
- [5] KETEK DPP Operating Manual, KETEK GmbH.  
([http://www.ketek.net/no\\_cache/downloads.html](http://www.ketek.net/no_cache/downloads.html)). Retrieved 2010-06-02.
- [6] DXP xMAP Datasheet, XIA LLC.  
(<http://www.xia.com/Datasheets/xMAP-Flyer.pdf>). Retrieved 2010-06-02.
- [7] DP5 Specifications, Amptek Inc.  
(<http://www.amptek.com/pdf/dp5.pdf>). Retrieved 2010-06-02.

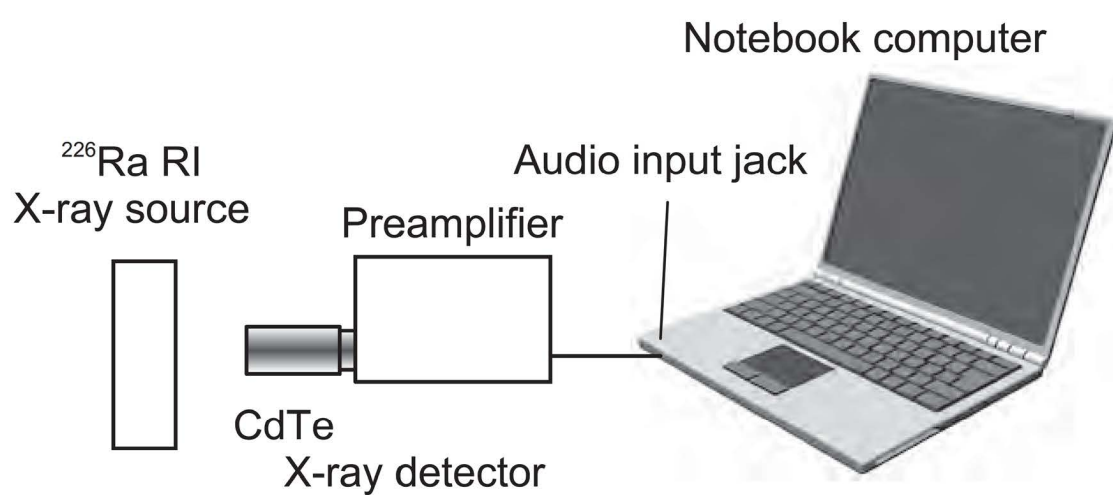


Fig. 3.1 Schematic diagram of the experimental setup. X-ray spectra of a radium radio isotope were measured with a cadmium telluride semiconductor detector. The output signal of the preamplifier is directly digitized by a built-in audio A/D converter to be stored and analyzed by software on the notebook computer.

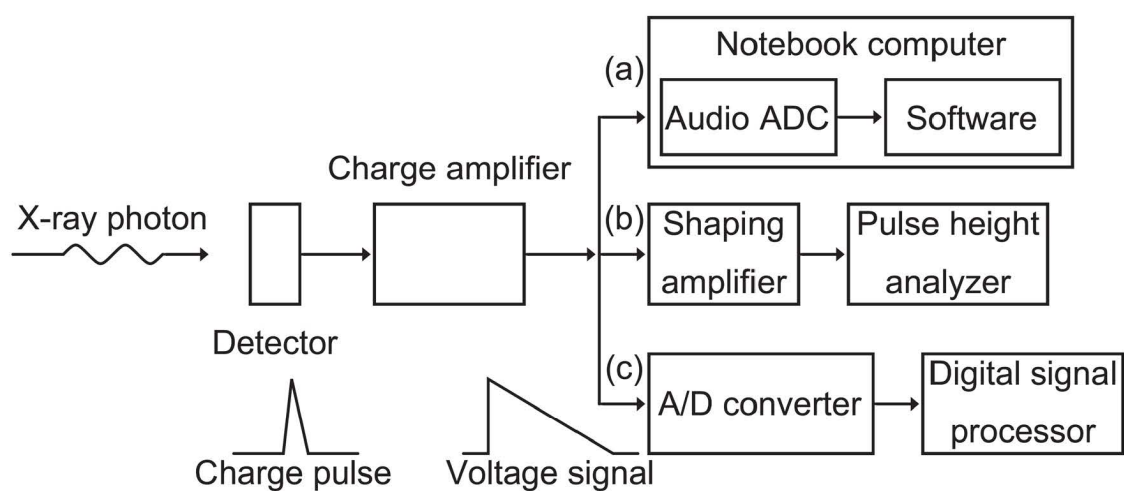


Fig. 3.2 Comparison of three block diagrams of X-ray spectra measurement methods. (a) the present method, (b) a conventional analogue method with a shaping amplifier and a multichannel analyzer and (c) a conventional digital method with an A/D converter and a DSP. Typical shapes of the signal are shown in the diagram.

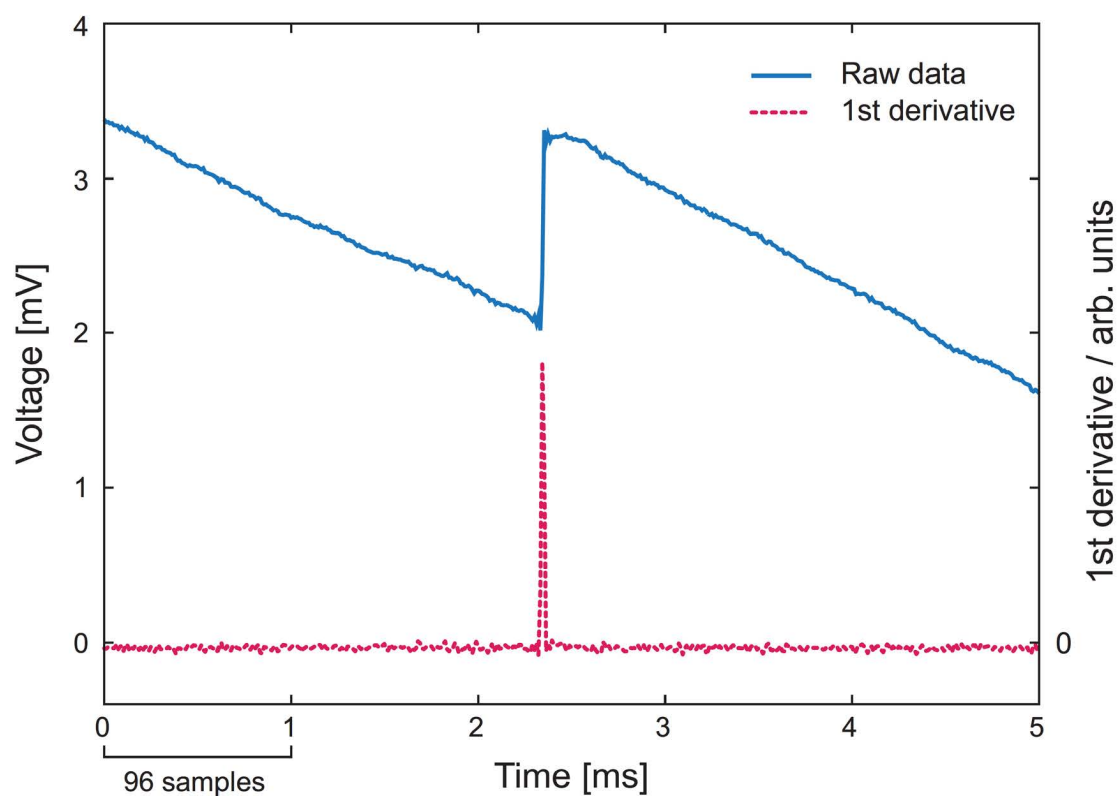


Fig. 3.3 Plot of typical X-ray signal voltage from preamplifier recorded by audio recorder software versus time. The blue solid line shows the raw data of the preamplifier output recorded through the microphone input. The red dashed line shows the first derivative of the raw data numerically computed by software. X-ray energy spectra are obtained by performing pulse height analysis to this first derivative data.

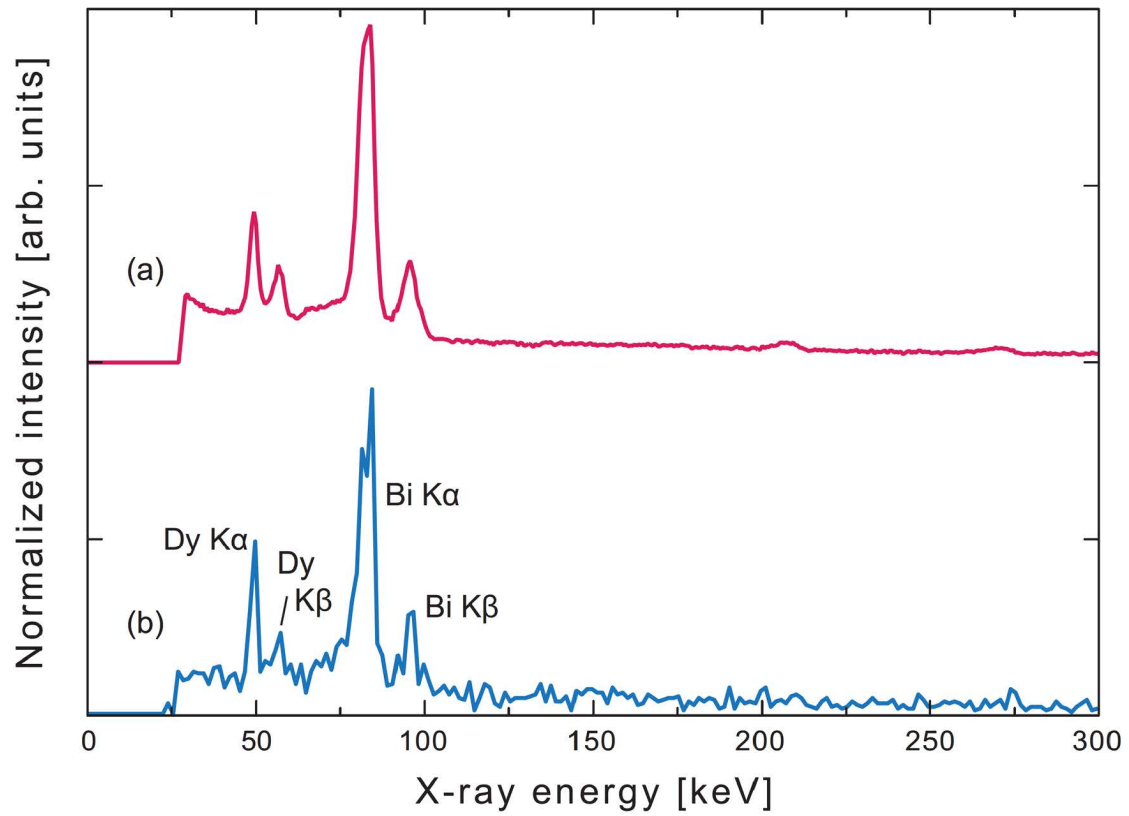


Fig. 3.4 Two radium X-ray spectra measured in the present experiment with a cadmium telluride detector. (a) is a spectrum obtained by recording through microphone input and analysis by software. (b) is a spectrum obtained by a shaping amplifier and a multi-channel analyzer.

## 第 4 章

# 音声用デジタイザを用いた X 線計測: Si PIN 検出器によるスペクトルの測定

### 4.1 緒言

これまで, X 線スペクトルの測定には NIM(Nuclear Instrument Modules) 規格などの専用の放射線計数回路が必要であると考えられてきた. 本章では筆者が前章 [1] において開発した音声デジタイザを用いて, X 線検出器の信号を記録・解析するソフトウェアの Si PIN 検出器での X 線計測への応用可能性を検討した. Si PIN 検出器は, 蛍光 X 線分析による元素分析分野で一般的なエネルギー領域 (2 – 25 keV) で有効な検出器である.

パーソナルコンピュータの音声入力端子は, マイク入力端子とライン入力端子の二種が一般的であり, ともに AC カップリングされている. マイク入力ではコンデンサマイクを駆動するため, 信号線に 1.5 – 10 V の電圧が印加されている. ダイナミックレンジは 70 mVrms 程度である. これに対してライン入力は電力の供給を行っておらず, ダイナミックレンジは 1 Vrms 程度である. 分解能の観点からはライン入力を用いて録音する方が良いが, ポータブルコンピュータではマイク入力のみを備えているものが多く, 汎用性の観点からマイク入力を用いてスペクトル測定を行った.

本章のスペクトル測定で用いたノート型コンピュータもマイク入力だけを備えている. マイク入力端子に印加されている電圧は DC 3.2 V であり, 入力インピーダンスは 9.6 k $\Omega$ , ダイナミックレンジは 70 mVrms であった. プリアンプの出力インピーダンスは 96  $\Omega$  であった. インピーダンス変換と回路分離



のためにボルテージフォロワを使用した。ボルテージフォロワとはオペアンプを用いた増幅率 1 倍の回路であり、オペアンプによる入出力インピーダンスの変換と入出力回路の分離が目的である。本章では、マイク入力の入力インピーダンス ( $\sim 10^4 \Omega$ ) をオペアンプにより、高い入力インピーダンス ( $\sim 10^{12} \Omega$ ) に変換し、マイク端子に供給されている 3.2 V の直流電源がプリアンプ側に影響しないように分離した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 音声用デジタイザと Si PIN 検出器を用いた X 線計測装置

Si PIN 半導体検出器及び付属のプリアンプ (XR-100CR, AMPTEK) を用いてステンレス鋼 SUS 316 を試料として蛍光 X 線分析を行った。励起源は焦電結晶型 X 線管 (COOL-X, AMPTEK) を用いた。装置の模式図を Fig. 4.1 に示した。試料に対する X 線管、検出器の角度がどちらも  $45^\circ$  になるように配置した。プリアンプの出力信号を直接マイク入力端子に入力したが、検出器付属のプリアンプが CdTe に付属の抵抗帰還式のものと異なる光パルス帰還式であり、リセットによる大きな変化によってマイク入力の入力レンジを振り切る信号が定期的に入力される。そのためプリアンプからの信号を直接使用する事が困難であったので、メインアンプ (PX2CR, AMPTEK) を使用し、出力信号を 1/250 に抵抗分圧して測定した。

### 4.2.2 分析ソフトウェア

本章の実験には音声入力用の A/D コンバータを用いており、サンプリング周波数は 96 kHz と高く無い。しかし、データの欠落を防ぐため、ソフトウェアの開発にあたっては処理速度を重視した設計を行った。信号処理用 DSP として販売されている FPGA 上のソフトウェアと比較して非常に大きなメモリ空間が使用可能で、多数のフィルタを同時にかけることが可能である。多数のフィルタを同時にかけることで、例えば、異なる時定数での測定を 1 度に行うことができる。また、時定数に限らずパラメータの変更後に再度測定を行うのではなく、パラメータの違う複数の処理系を用意して同時に測定を行い結果を比較できる。

本章で実装したフィルタは Savitzky-Golay 法によるフィルタ (SG フィルタ), 波高分析フィルタとレートメータに相当するフィルタである. 実際のソフトウェア開発においての主な機能要求は 1) データの欠落を生じない, 2) フィルタの追加が容易, の 2 点である.

1) に関しては, 信号処理にかかる時間によってサンプリングが中断されることがないようにデータの取得を最優先として処理を行うようにした. これはプリアンプの出力をデジタルデータとして一旦記録してしまえば, 信号処理には後でいくらでも時間をかけることが可能であることによる.

そこで, 本章のソフトウェアではスペクトルをリアルタイムに提供することを最優先の目標とせず, コンピュータの性能によって信号処理に時間がかかる場合には録音を優先することでデータの欠落を防止する設計を採用した.

2) に関しては, 検出器やプリアンプのタイプが異なると, 各回路の時定数やメインアンプによる処理を変更する必要がある. デジタルフィルタの最大の利点は即座に必要な信号処理を追加できることである. そこで, プログラミングの経験があれば, 簡単にフィルタ関数を作成して追加できるようなソフトウェアになるよう開発を行った.

本章でフィルタの実装方法として採用したのは DLL(Dynamic Link Library) 形式のプラグインである. DLL は様々な言語で開発可能であるため, フィルタ関数の開発者は自分が使い慣れた言語を用いて開発を行うことができる. これによって新しい検出器等を導入した際にもフィルタ関数やパラメータを追加するだけで即座に対応することが可能である.

### 4.3 最適なパラメータの決定方法

Fig. 4.2 に X 線信号の例を示す. 上段がプリアンプの出力信号を録音したデータである. 下段の破線は録音した信号を SG フィルタ (2 次, 5 点) により 1 階微分したものである. この 1 階微分に対して波高分析を行うことでエネルギースペクトルを得た. 前章では, プリアンプの出力を録音したデータを再生 (25 倍速) しながら微分点数の異なる複数の SG フィルタ (2 次, 7 から 39 の奇数点) を使用して 17 のスペクトルを



得た. 測定系の等価雑音電荷 (ENC) は時定数 ( $\tau$ ) の関数として  $ENC^2 \sim A \times \tau + B/\tau$  ( $A, B$  は, 時定数と独立な, 回路によって決まる係数) と表される [2,3]. このことから Fig. 4.3に示した Bi の  $K\alpha(77.1 \text{ keV})$  での微分点数による半値幅の変化 (filled circle) を用いて最適な微分点数, 17 点を得た. Fig. 4.4に 7, 17, 27, 37 点で微分したスペクトルをそれぞれ示す (データ再生速度 25 倍速, 4 系列で同時測定). 微分点数 17 点で得られたスペクトルでは, Bi  $K\alpha(77.1 \text{ keV})$  における半値幅は  $5.6 \text{ keV}$  となり, 計数回路を使って測定したスペクトルの  $5.4 \text{ keV}$  と同等の性能が得られた [1].

#### 4.4 ステンレス鋼の蛍光 X 線スペクトル測定

Fig. 4.5に Si PIN 検出器 XR-100CR を用いて測定したステンレス鋼 SUS 316 の蛍光 X 線スペクトルを示した. 励起には焦電結晶型 X 線管 (COOL-X, AMPTEK) を使用し, 測定時間 600 秒で測定した. 主成分である Fe, Cr, Ni に加え 2 % 程度添加されている Mo の K 線も観測された.

Fig. 4.5に示したスペクトルは半値幅が Fe の K 線で  $830 \text{ eV}$  程度であり, バックグラウンドも高くなっている. 検出器自体は Fe の K 線で半値幅  $200 \text{ eV}$  程度の分解能での計測が可能である. この差はマイク入力の A/D コンバータを使用した際の大きな回路ノイズに起因するものであると考えられる. Fig. 4.6は, 録音データからソフトウェアのレートメータを使用してカウントレートの時間変化を測定しプロットしたものである. 図内に示した A, B 各点で, 実際に録音されたデータを時間に対してプロットしたものが Fig. 4.7である. Fig. 4.7a から逆算するとカウントレートは約  $5 \text{ kcps}$  となり既にナイキスト周波数の 10 % を超えている. Fig. 4.7b からは, 信号パルスが複数個重なっており A/D コンバータの時間分解能が不足していることが分かる. 従って実際のカウントレートはレートメータで得られた値よりさらに高いと考えられる.

本章で用いた音声入力用の A/D コンバータでは  $10 \text{ kcps}$  を超えるような測定に使用することは難しい. またダイナミックレンジも  $70 \text{ mVrms}$  と小さいためプリアンプ出力を抵抗分圧によって小さくする必要があった.

このようなカウントレートやダイナミックレンジによる問題は A/D コンバータの性能による問題であり, より高速な A/D コンバータやより大きなダイナミックレンジを持つ A/D コンバータによって取得したデータを入力として使用すれば容易に回避可能である.

新しい機器では 24 bit 192 kS/s の音声入力端子を持つものも市販されており, 今後ますます応用範囲が広がることが期待できる. 一度ハードウェアとして完成してしまった計数回路では選択可能なパラメータの数には非常に強い制限がかかってしまう. しかしながら, 信号処理部分をソフトウェアにすることでフィルタの数とフィルタ毎のパラメータの数には殆ど制限がなくなる. リアルタイムな処理にこだわらないのであればさらに, 演算にかかる時間の制限を小さくすることもできる.

## 4.5 結言

A/D コンバータと DSP の代わりにコンピュータの音声入力と信号処理ソフトウェアを用いて X 線計測の信号処理を行った.  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源の測定に際して同時に異なる点数の SG フィルタを使用することで, 測定系に最適なパラメータの決定においてソフトウェアによる信号処理が有効であることを示した. また, Si PIN 検出器の信号処理に用いることで, 実際に蛍光 X 線計測による元素分析が可能であることを示した.

デジタル録音による信号処理は X 線検出器だけでなく, あらゆる電気信号の処理に応用することができる. スマートフォンと呼ばれるような携帯電話はデスクトップ型コンピュータやノート型コンピュータに搭載されているオペレーティングシステムと非常に近いシステムを搭載しているので, 将来的には携帯電話と検出器があれば元素分析を行うこともできるだろう.

## 参考文献

- [1] Y. Nakaye and J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **39**, 318 (2010).
- [2] E. Gramsch, K.G. Lynn, M. Weber, B. DeChillo and J.R. McWilliams: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **311**, 529 (1992).
- [3] E. Lorenz, S. Natkaniec, D. Renker and B. Schwartz: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **344**, 64 (1994).

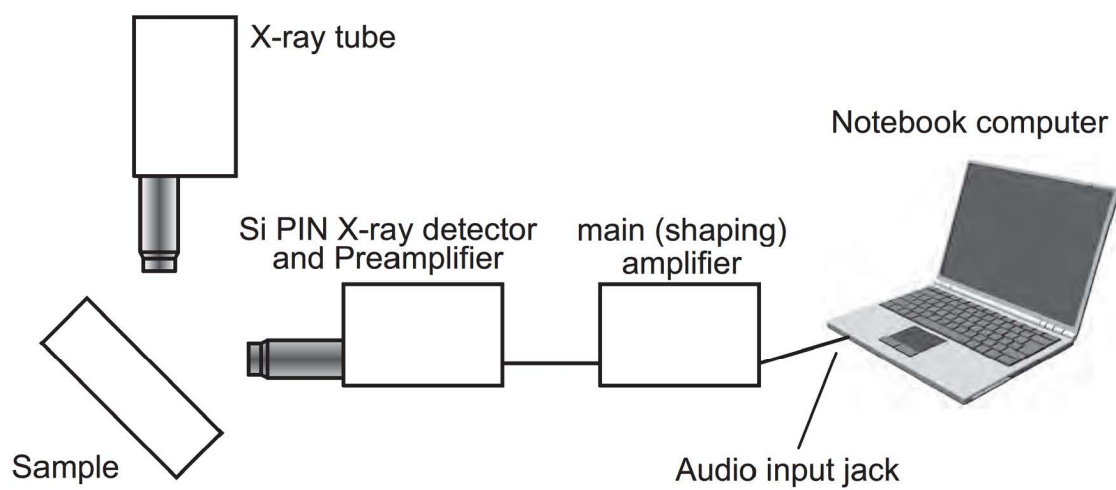


Fig. 4.1 Schematic diagram of the experimental setup for XRF with the present method. Output signal of a main amplifier is digitized by a built-in audio A/D converter to be stored and analyzed.

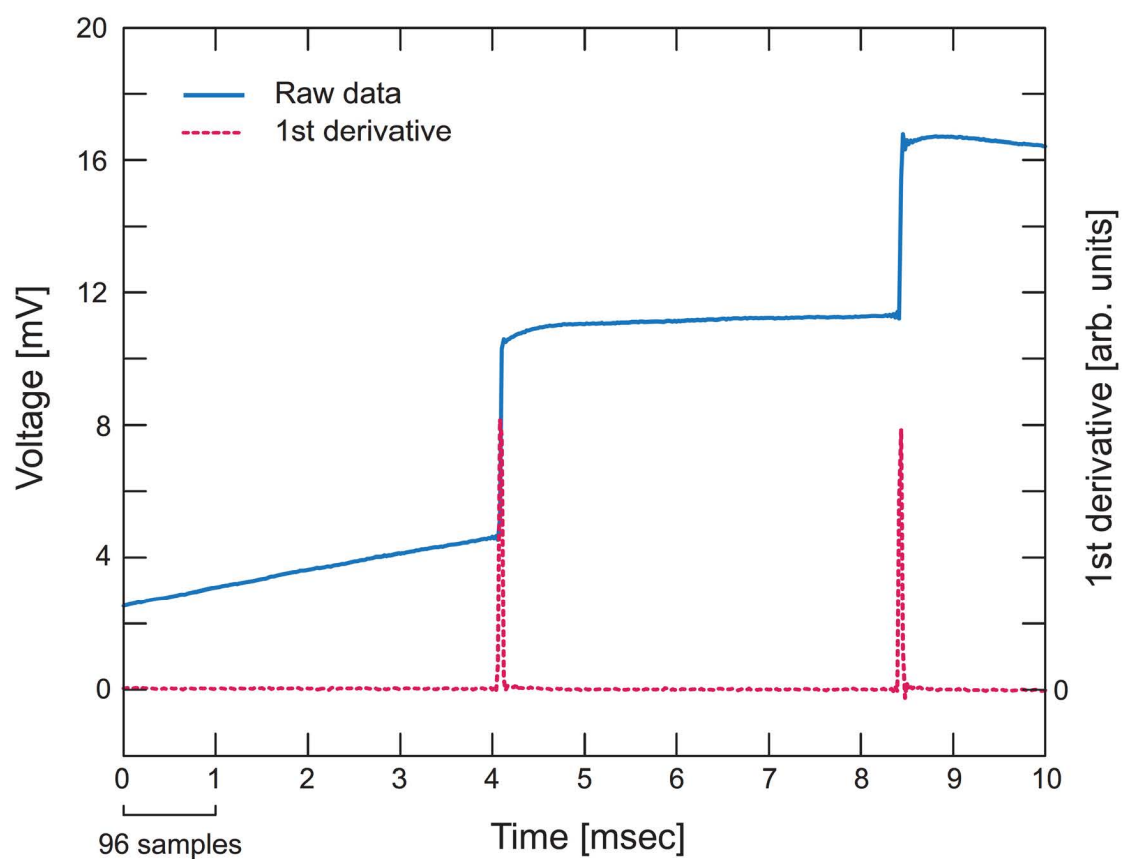


Fig. 4.2 Plot of typical X-ray signal voltage from preamplifier recorded by the software. A solid blue line shows the raw data of the preamplifier output recorded through the microphone input. A dashed red line shows the 1st derivative of the raw data numerically computed using Savitzky-Golay algorithm. X-ray energy spectra were obtained by performing the pulse height analysis on this 1st derivative data.



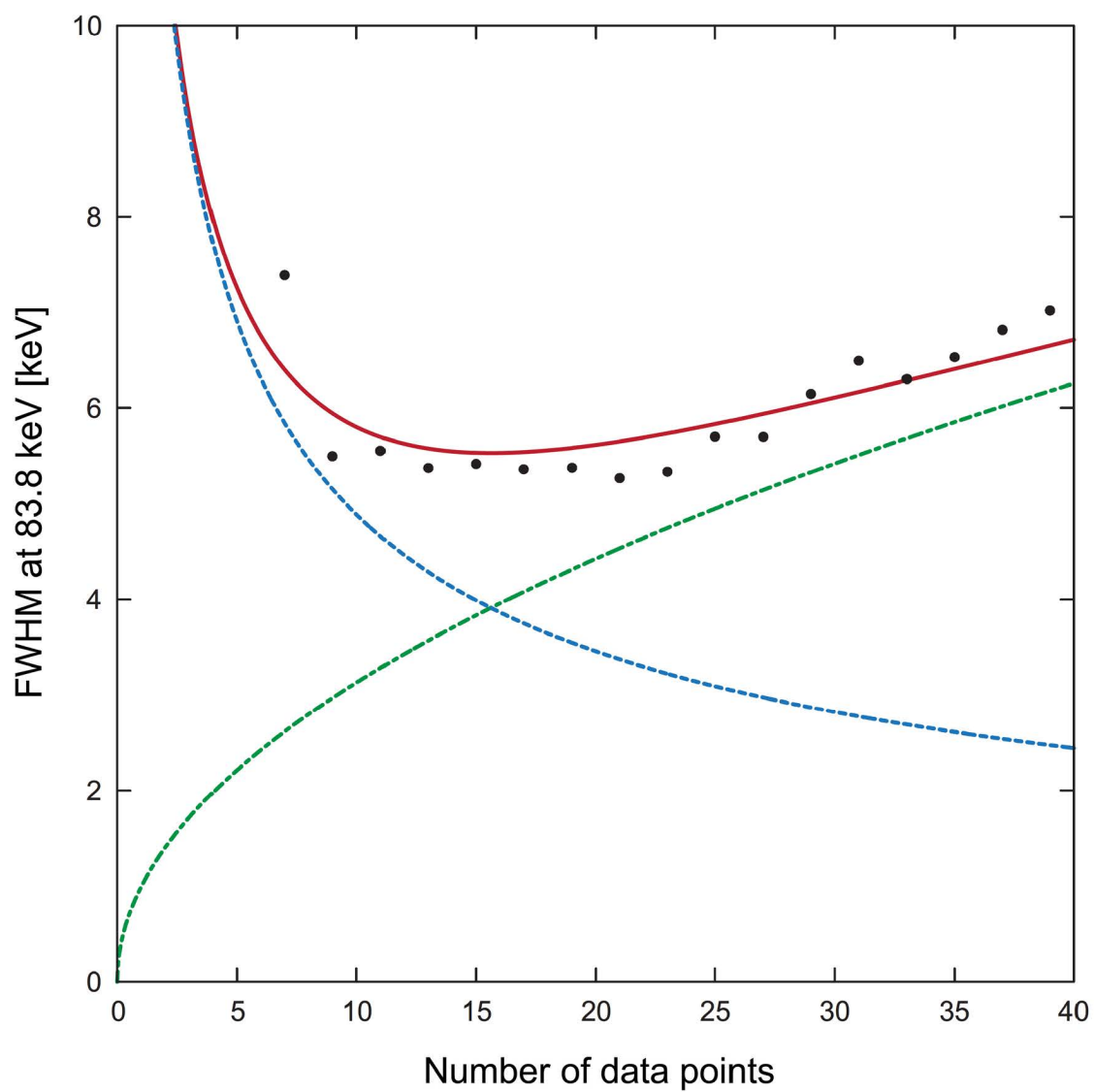


Fig. 4.3 The dependence of the measured FWHM at X-ray energy of 77.1 keV ( $K\alpha$  X-ray of Bi) for the present experimental setup (filled circle) on the number of data points used in the derivative calculation. A dash-dotted line represents the contribution of the dark current noise, a dashed line represents the capacitance noise and a solid line represents the total noise.

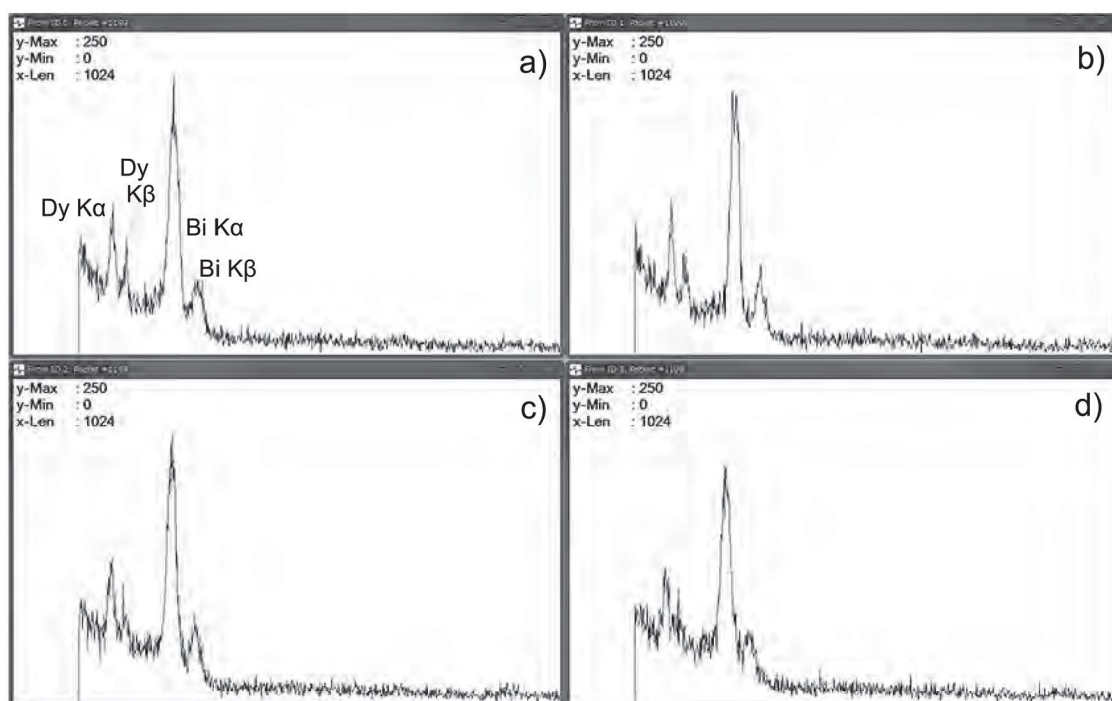


Fig. 4.4 Four spectra computed from the same recorded data with a different number of points used in the derivative calculation for each. a) 7 points, b) 17 points, c) 27 points and d) 37 points cubic convolution matrixes are used.

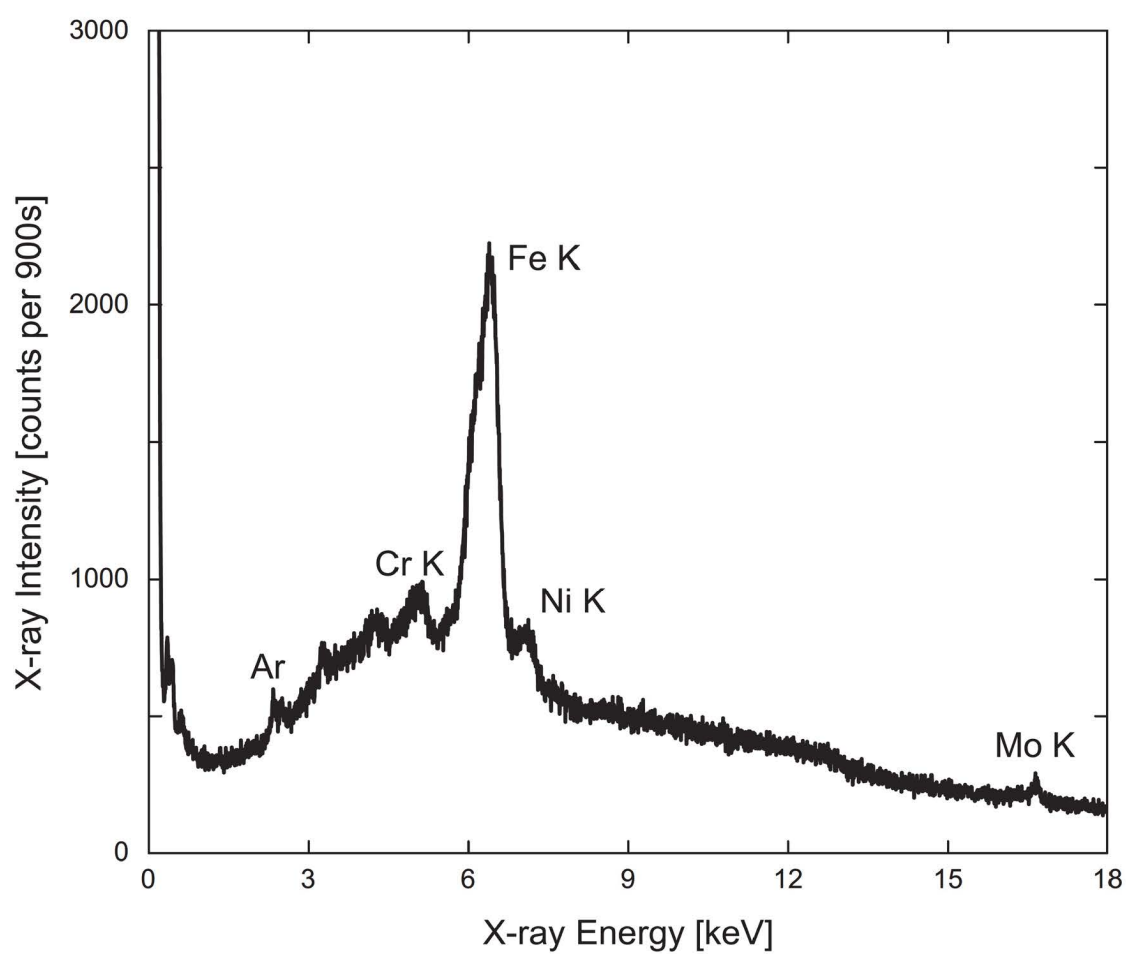


Fig. 4.5 X-ray fluorescence spectrum of SUS 316 stainless steel measured with the present method. K X-ray of Molybdenum contained 2 wt% can be obtained.

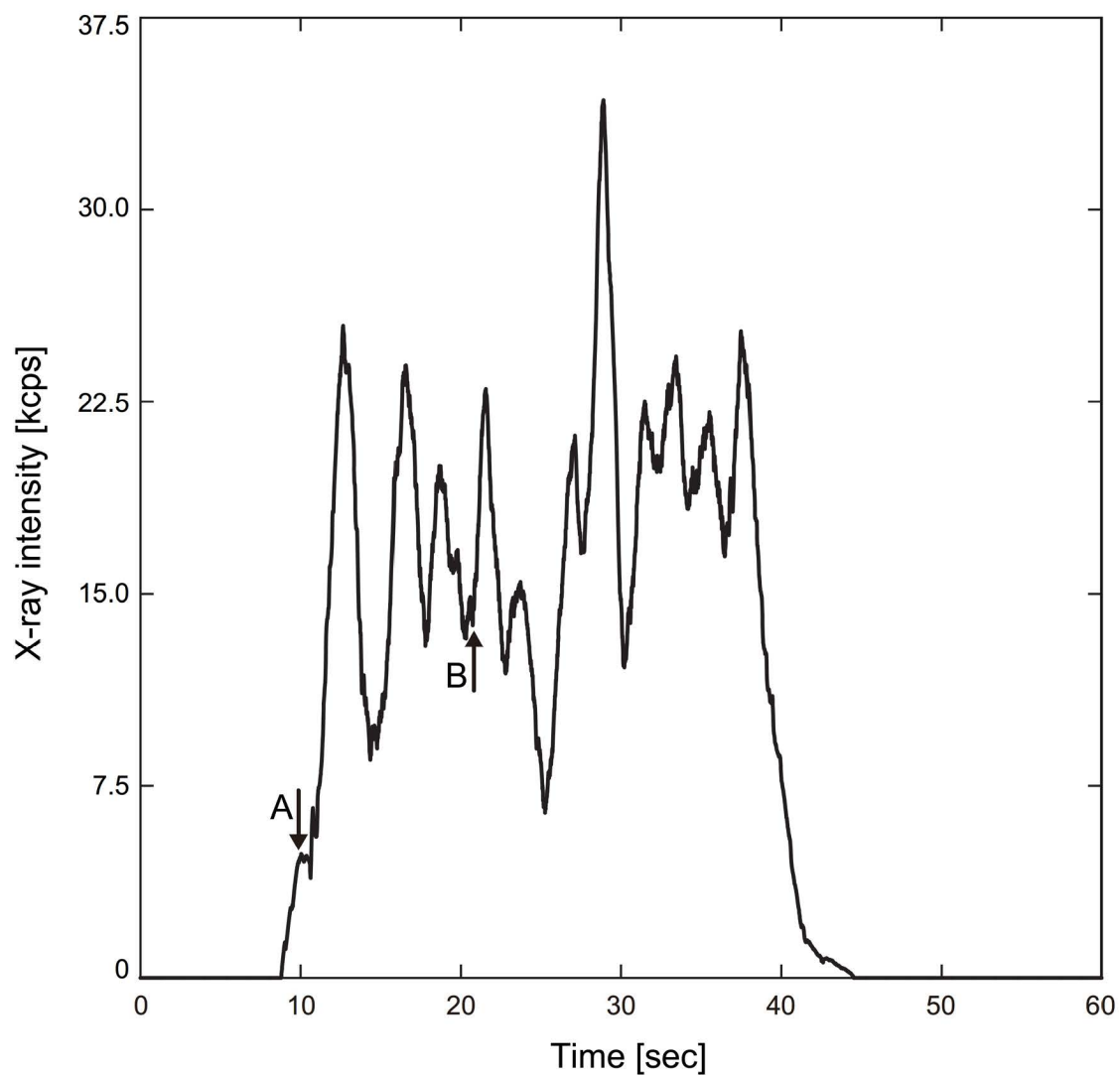


Fig. 4.6 Plot of the X-ray emission intensity from a pyro electric X-ray source (COOL-X). Points A and B in the figure represent the starting point of Fig. 4.7 a) and b) respectively.

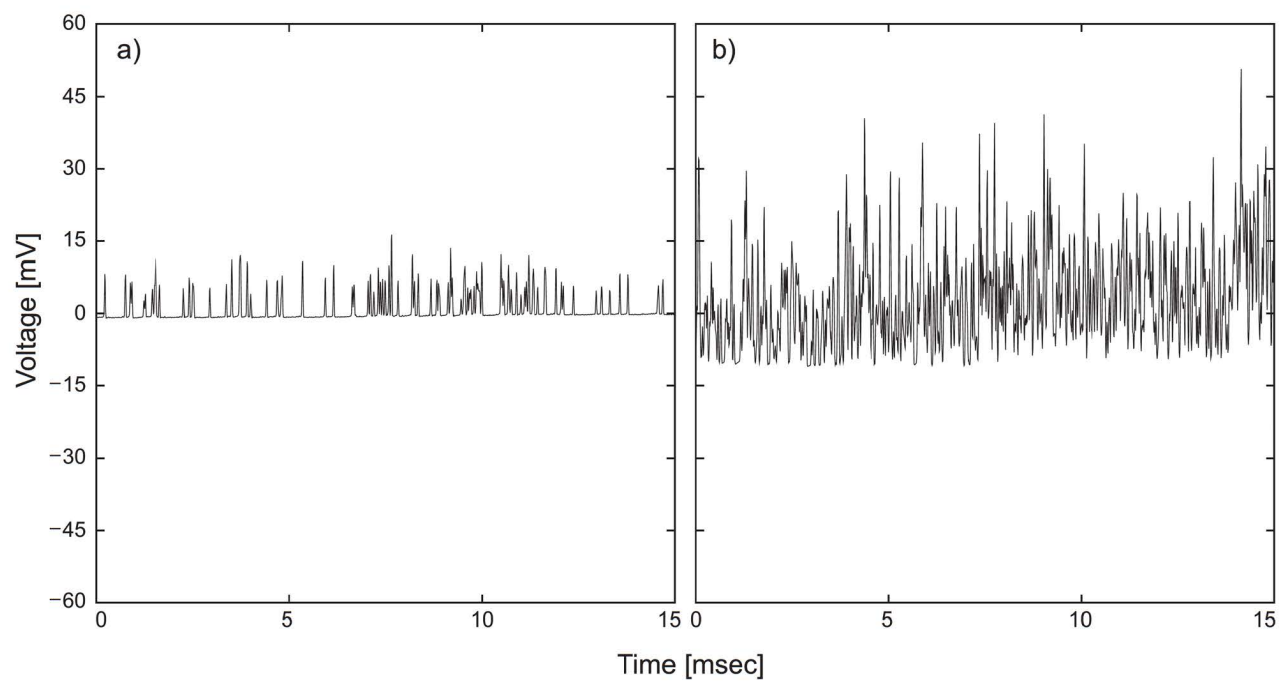


Fig. 4.7 a) The plot of recorded signal at point A in Fig. 4.6. b) The plot of recorded signal at point B in Fig. 4.6. The count rate at point B exceeded the count rate capability of the audio A/D converter.





## 第 5 章

### 音声用デジタイザによる X 線計測:

### ノイズ低減によるエネルギー分解能の向上

#### 5.1 緒言

筆者らは NIM(Nuclear Instrument Modules) 規格などの専用の放射線計数回路を用いることなくノート型コンピュータに内蔵された音声用の A/D コンバータを用いて X 線スペクトルの測定が可能であることを報告してきた [1, 2]. 前章では, コンピュータに内蔵された音声 A/D コンバータと CdTe 検出器を組み合わせ,  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源 (ガイガーカウンターの校正用 RI 線源) からの X 線を測定した. 記録されたスペクトルから Bi K $\alpha$  ピークでの半値幅を計測したところ 5.6 keV であった. さらに, 低エネルギー領域の X 線検出のために Si PIN 検出器と組み合わせてステンレス試料の蛍光 X 線 (XRF) スペクトルを測定したところ, 記録されたスペクトルから計測した Fe の K 線における半値幅は 830 eV であった. 回路のノイズが大きく検出器自体の半値幅 ( $\sim 200$  eV) の 4 倍ほどになっていた. 本章では, ノイズを低減することによってエネルギー分解能を改善し, 一般的なエネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDXRF) の対象である 2 – 25 keV での測定への応用を目的として装置及びソフトウェアの改良を行った.

#### 5.2 ノイズ低減のための測定装置

ノート型コンピュータに内蔵された音声入力用 A/D コンバータではコンピュータからのクロックノイズなど回路ノイズの影響が大きく, X 線スペクトル測定においてエネルギー分解能を低下させる主因となっている. この回路ノイズの低減を目的として市販の音声用 A/D コンバータを用いた X 線計測を行っ

た. 音声用 A/D コンバータは, コンピュータに外付けで USB(Universal Serial Bus) により接続しているので, 装置として分離しており, コンピュータのクロックノイズなどから電磁的にシールドされている. 価格は 1-5 万円程度で, SDD 専用 DSP と比較して 1/10 以下の価格で入手できる. しかし, 音声用のデジタイザは信号線を使ってマイク用の直流電源 (ファンタム電源) を供給することが可能なものが多い. ノートパソコンのマイク入力では約 3 V, 一般的な音響機器では 48 V が印加されている. この電源をオフにできない場合には検出器を直接接続すると破損する可能性がある. 検出器の出力をトランス, フォトカプラ, ボルテージフォロワ等を利用して絶縁した方が良い. 本章で用いた音声入力用の A/D コンバータはローランド社製 (UA-101 Hi-Speed USB Audio Capture, Roland) で, 最大サンプリング周波数 192 kS/s, 最大 bit 深度 24 bits/Sample である. 過去の報告 [1, 2] で用いたコンピュータ内蔵の音声用 A/D コンバータは最大サンプリング周波数 96 kS/s, 最大 bit 深度 16 bits/Sample である. A/D コンバータの条件を揃えて測定するために, ローランド社製 A/D コンバータのサンプリング周波数を 96 kS/s に, bit 深度を 16 bits/Sample として測定を行った. この条件でのスペクトルを, 192 kS/s, 24 bits/Sample で測定したスペクトルと比較したがエネルギー分解能に大きな変化は見られなかった. これは波高分析器 (PHA, Pulse Height Analyzer) を使用した際のチャンネル数に相当するパラメータを 8192 ch に設定して測定を行ったため, 14 bits/Sample 程度の情報しか使用していないことによる.

ローランド社製 A/D コンバータをシリコンドリフト検出器 (SDD, Silicon Drift Detector) 及び付属のプリアンプと組み合わせてステンレス鋼 SUS 304 の蛍光 X 線分析を行った. 励起 X 線源には焦電結晶型 X 線管 (COOL-X, AMPTEK) を用いた (Fig. 5.1).

また, 検出器を CdTe 検出器及び付属のプリアンプ (XR-100CdTe, AMPTEK) に換えて  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線を測定した.

### 5.3 シリコンドリフト検出器を用いたステンレス鋼の蛍光 X 線スペクトル測定

Fig. 5.2に SDD を用いて測定したステンレス試料の蛍光 X 線スペクトルを示す. A がパナソニック社製ノートブック型コンピュータ Let's note 内蔵の A/D コンバータ, B がローランド社製 A/D コンバータ

を用いた結果である。スペクトルから計測した  $\text{Fe K}\alpha$  (6.4 keV) における半値幅はノイズの低減により 247 eV となり, Let's note 内蔵の音声用 A/D コンバータで測定した Si PIN の結果 (830 eV) [2] と比較しても 3 倍以上のエネルギー分解能の向上を達成した。また,  $\text{Mn K}\alpha$  (5.9 keV) での半値幅は 178 eV であった (Fig. 5.3)。Fig. 5.2 に示した各スペクトル内の挿入図はそれぞれ, 第 2,3 章で用いた Let's note 内蔵の音声デジタイザ (Fig. 5.2a) と, ローランド社製音声デジタイザ (Fig. 5.2b) によってデジタイズされた SDD の X 線信号である。ローランド社製デジタイザでは信号/ノイズ比が大幅に向上していることが分かる。

#### 5.4 CdTe 検出器を用いた $^{226}\text{Ra}$ RI 線源からの X 線スペクトル測定

CdTe 検出器と組み合わせて  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線を測定したスペクトルを Fig. 5.4 に示す。Bi  $\text{K}\alpha$  (77.1 keV) における半値幅は 1.6 keV となり (Fig. 5.4b), 5.6 keV であった Let's note の A/D コンバータで測定した場合 (Fig. 5.4a) と比較して, CdTe 検出器でも SDD による測定と同様に分解能に 3 倍以上の向上が見られた。異なる検出器で共に同程度のエネルギー分解能の向上が見られたことから, このエネルギー分解能の向上は検出器の違いではなく A/D コンバータのノイズ低減による効果であることが分かる。

#### 5.5 OCR vs. ICR とエネルギー直線性

X 線管から出射した X 線をアクリル板で散乱させる方法 [3] で X 線スペクトルを測定した。検出器には SDD を用いた。X 線管の管電流を変化させることで検出器の ICR (Input count rate) を変化させた。ICR に対する OCR (output count rate) の変化を, 異なる時定数 (23  $\mu\text{s}$ , 46  $\mu\text{s}$ , 92  $\mu\text{s}$ ) に対してプロットし各時定数における  $\text{Mn K}\alpha$  の半値幅とともに Fig. 5.5 に示した。23  $\mu\text{s}$  では ICR が 15 kcps でも OCR が 50 % 以上となり, 10 kcps 程度の計測であれば応用可能であることが分かる。また, ローランド社製 A/D コンバータのエネルギー (信号電圧) に対する直線性を評価した。CdTe 検出器を用いて測定した  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源のスペクトルの Bi  $\text{L}\alpha$  から Bi  $\text{K}\beta_2$  までの各ピーク位置の A/D コンバータのチャンネル数をピークのエネルギーに対してプロットした (Fig. 5.6)。計算される相関係数は 0.9997 となり, 測定した全エネルギー領域で高い直線性があることが示された。SDD で測定した  $\text{Mn K}\alpha$ ,  $\text{K}\beta$  及び (ZnCd) S:Ag 蛍光塗料の蛍光 X 線スペクトルから得られた各ピークについて同様のプロットを行った (Fig. 5.7)。相関係数は 0.9999 となり SDD



を用いた測定においても全領域で高い直線性がある.

## 5.6 結言

回路ノイズ対策の施された音声用 A/D コンバータを用いると専用の放射線計数回路と同等のエネルギー分解能が得られ, 一般的な EDXRF の対象である 2 – 25 keV のエネルギー領域の測定にも応用可能であることが明らかになった. SDD 専用の放射線計数回路と比較した場合に残る主な制限はサンプリングレートの低さによる最大出力カウントレートの低さであるが, 10 kcps 程度までの測定が可能であるので, 数 kcps 程度の測定であれば問題なく応用可能である. また, CdTe 検出器を用いた  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線のスペクトル測定及び SDD による (ZnCd) S:Ag 蛍光塗料の蛍光 X 線スペクトルを測定し, 各検出器について音声用 A/D コンバータのチャンネルとピークのエネルギーの直線性を評価した. どちらの検出器を用いた測定でも 0.999 以上の相関があり, 音声用 A/D コンバータが信号電圧に対して高い直線性を持っていることが示された. 分析装置としての応用に十分な性能を有していることが分かった.

回路ノイズを低減すれば, 音声用 A/D コンバータを用いても専用の計数回路を用いた場合と同等の高いエネルギー分解能で測定可能であることが実証された. 音声用 A/D コンバータは安価で広く普及しており, 蛍光 X 線分析だけでなく教育におけるデジタルオシロスコープなど, より広い分野への応用が期待できる.



## 参考文献

- [1] Y. Nakaye and J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **39**, 318 (2010).
- [2] 中江 保一, 河合 潤: *X 線分析の進歩* **41**, 157 (2010).
- [3] N. Sasaki, K. Okuda and J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **39**, 328 (2010).

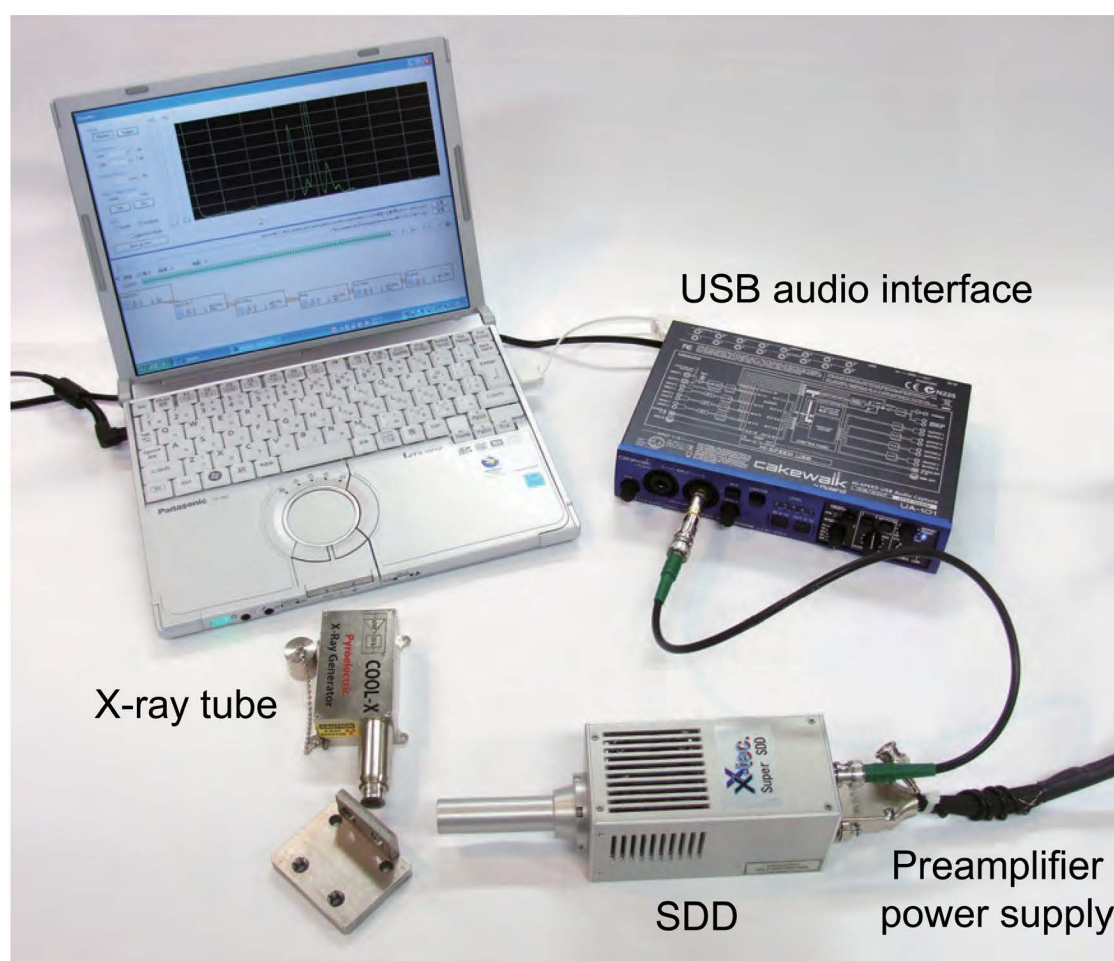


Fig. 5.1 Photograph of the present EDXRF measurement setup. An audio interface was used to decrease the circuit noise from the computer main board.

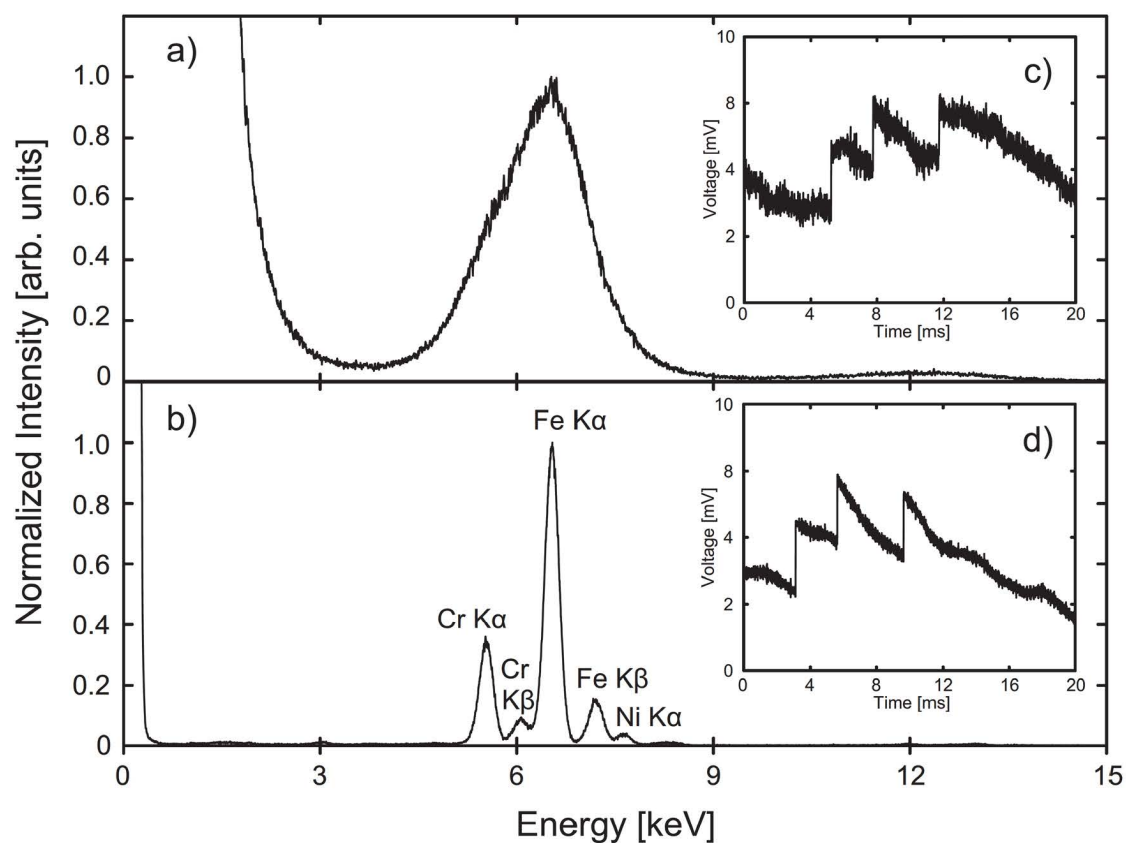


Fig. 5.2 EDXRF spectra obtained with the same SDD with a) the previous experimental condition and b) the present experimental condition: an A/D converter with electromagnetic shield to decrease the circuit noise from the computer main board. With an SDD, a full width at half maximum (FWHM) of Fe  $K\alpha$  is reduced to 247 eV. Inserted figures are the plot of typical X-ray signals from preamplifier of the SDD; digitized by c) the previous experimental setup and d) the present experimental setup.

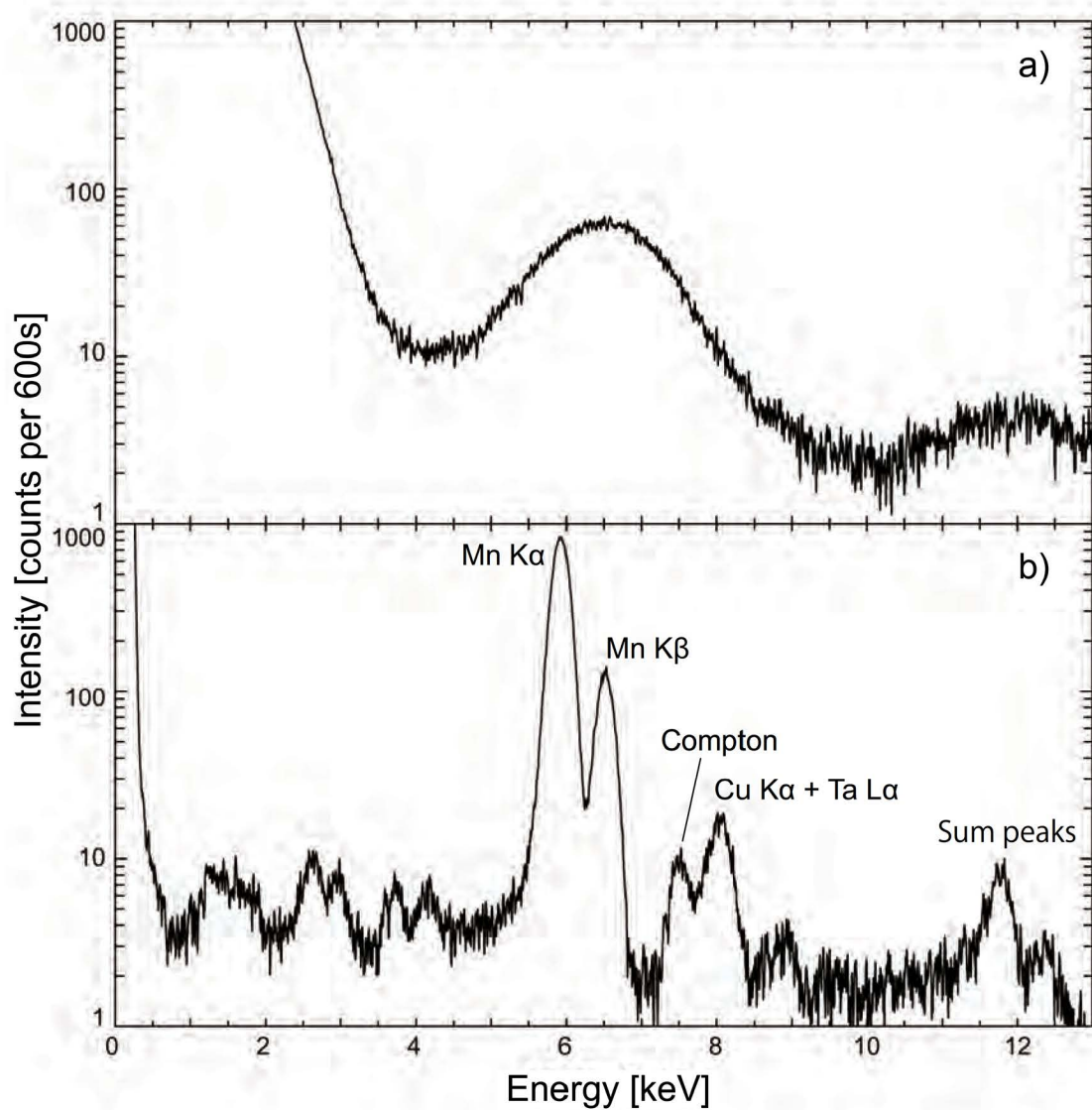


Fig. 5.3 Comparison of two EDXRF spectra of  $\text{MnCO}_3$  measured with a) the previous experimental condition and b) the present experimental condition; with an SDD, a full width at half maximum of less than 180 eV was achieved with an audio digitizer (24 bit 192 kS/s).

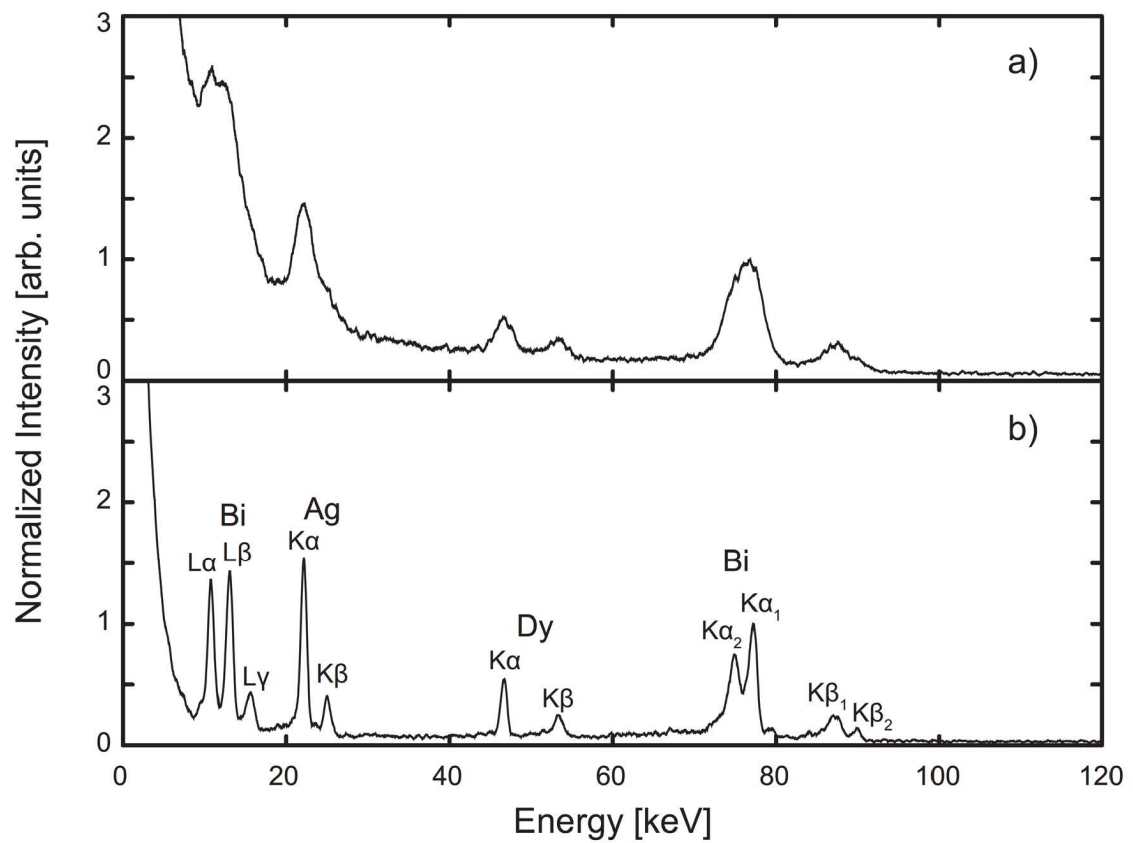


Fig. 5.4 Comparison of two X-ray spectra of X-rays emitted from a checking source of a Geiger-Müller counter ( $^{226}\text{Ra}$ ) measured with the same CdTe detector with a) the previous experimental condition and b) the present experimental condition.



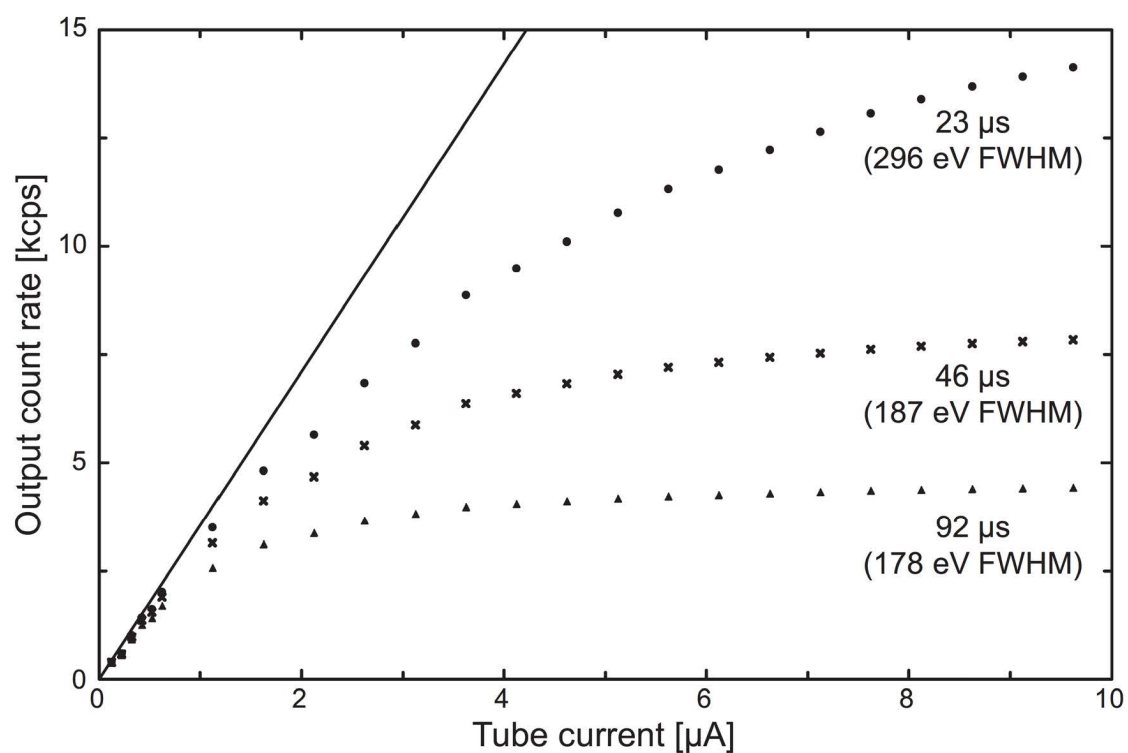


Fig. 5.5 Output count rate versus X-ray tube current (as an input count rate) for three different time constants for an audio digitizer and signal processing software. The points denote actual experimental measurements. The solid line represents the ideal response to full counting (no counting loss).

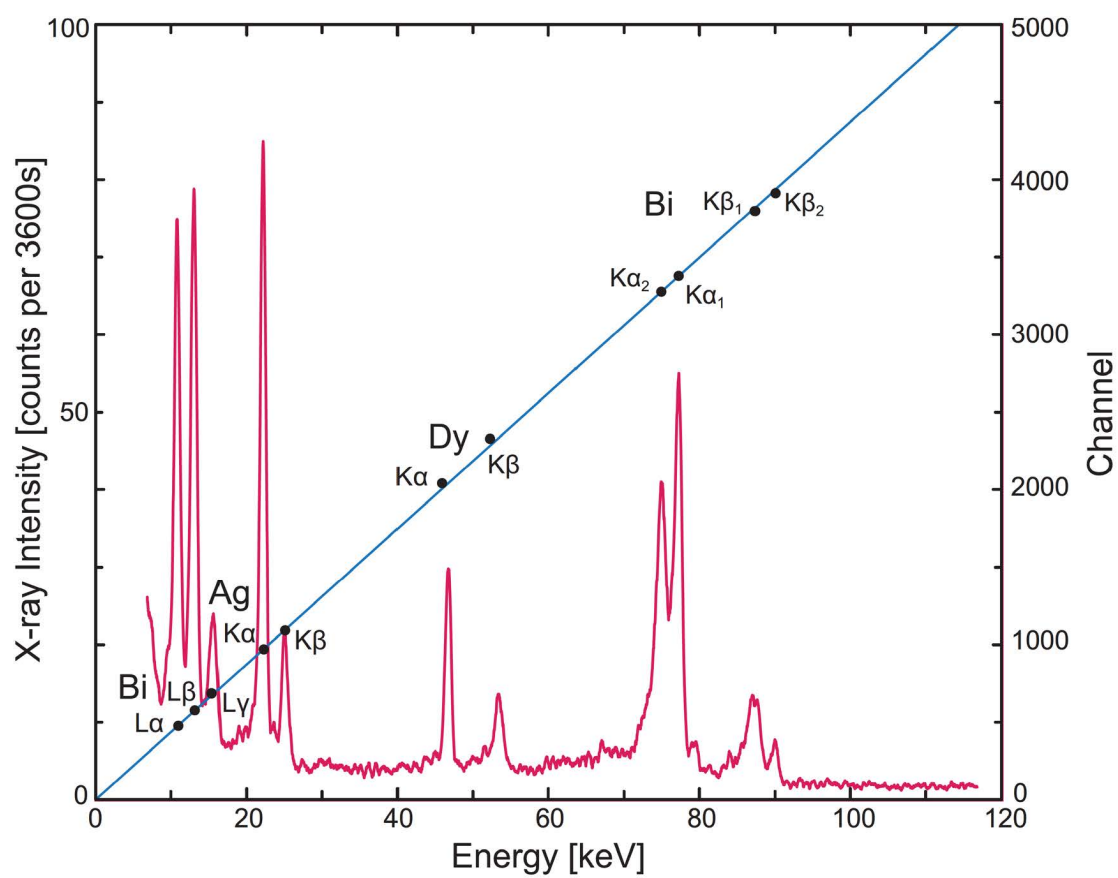


Fig. 5.6 (red line) A spectrum of X-rays from the checking source of the Geiger-Müller counter ( $^{226}\text{Ra}$ ) and (filled circle and blue line) a plot of energy versus channel number calibration obtained by using L X-ray peaks of Bi and K X-ray peaks of Ag, Dy and Bi.

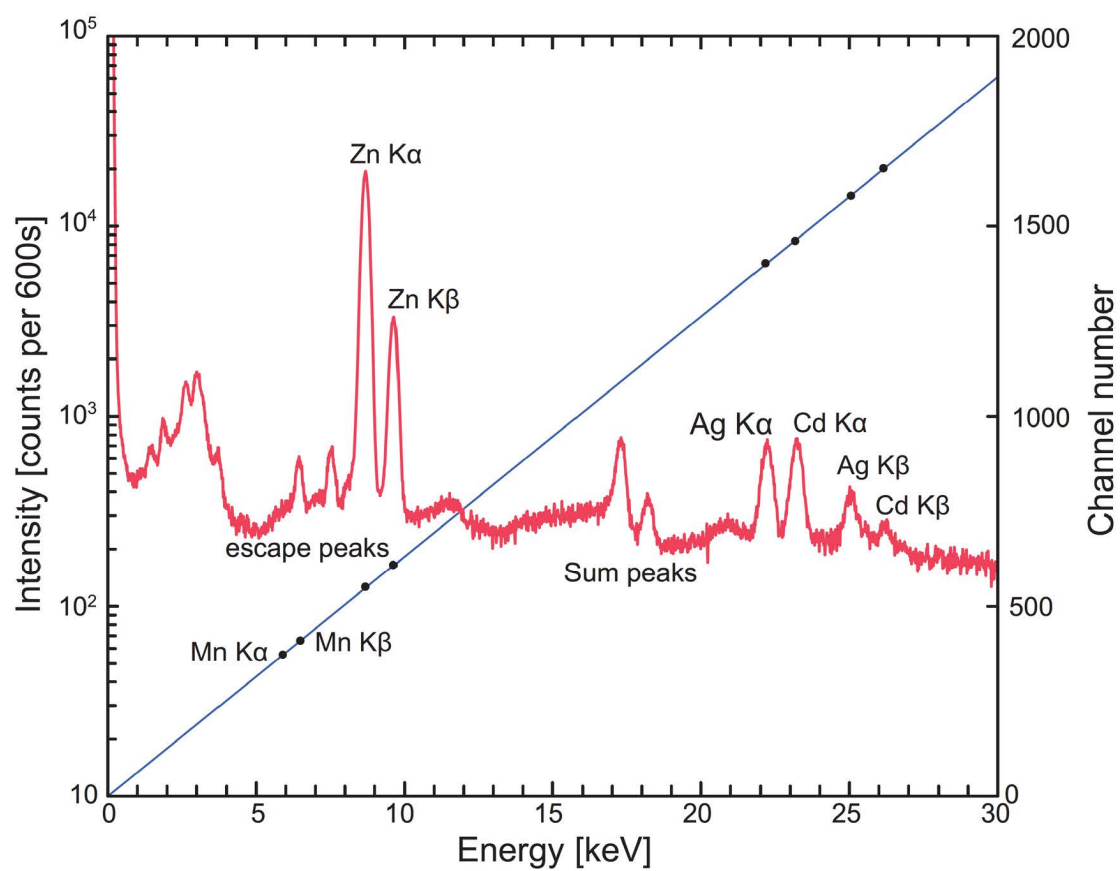


Fig. 5.7 (red line) An EDXRF spectrum of (ZnCd) S:Ag phosphor powder and (filled circle and blue line) a plot of energy versus channel number calibration obtained by using K X-ray peaks of Mn, Zn, Ag and Cd.

## 第 6 章

# 可視光検出用 Si PIN を用いた X 線カウンター

### 6.1 緒言

今日, ガイガーミュラー管は最も一般的な放射線計測器として科学的, 工業的な放射線の計測に用いられている. 本章では, X 線光子の計数を, ガスを用いたガイガーミュラー管ではなく, 可視光用に市販されている大面積 Si PIN 検出器 (有感面積  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ : HAMAMATSU)(Fig. 6.1a, b) を用いて行う簡便な検出器を作成し評価した. Si PIN 検出器は純シリコンのウェハーに薄い p 層と n 層をドーピングする化学的な製造工程により製造されるので, ガイガーミュラー管に比べて非常に安価に市場に流通している. Si PIN を用いた検出回路を作成し, 特に実験室で用いられる数 10 keV の領域での計数を行い, ガイガーミュラー管による計数器との比較を行った.

### 6.2 実験装置

本章で用いた Si PIN フォトダイオードは, 短波長の感度を向上させるため, 表面にコーティングが行われていない. したがって, 可視環境光に曝された場合容易に飽和してしまう. そこで, 電気ノイズと振動による影響を排除するために, Si PIN 検出器を真鍮の円柱に設置し (Fig. 6.1a), 可視光を遮るために全体をアルミニウム箔で覆った (Fig. 6.1c). この Si PIN 検出器の主な仕様は以下の通りである: コーティング材無し, 有感面積  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , p 層  $1 \mu\text{m}$ , i+n 層  $300 \mu\text{m}$ . シンプルな計数システムを構築するために, Si PIN 検出器は逆電圧を印加せず冷却も行わずに用いた. Si PIN 検出器を用いた X 線計数回路の模式図を Fig. 6.2a に示した. 極めて簡単な回路であるが, 放射線計数に必要最低限の機能を備えている. X 線の信号

検出の流れは以下のように行われる. Si PIN 検出器 (S3590-09, HAMAMATSU)(Fig. 6.1a) が X 線の光子によって電子正孔対を生じる. 検出器の出力である電流パルスが電荷有感型プリアンプ (142B, ORTEC) によって増幅される. そして, このプリアンプ出力がリニアアンプ (716A, ORTEC) によって整形, つまり微分と積分, されタイミング SCA(Single Channel Analyzer)(551, ORTEC) によって有意なパルス高を持つ場合にはロジックパルスに変換される. SCA をディスクリミネータとして用いたので, 入力信号が閾値を超えた場合にロジックパルスを出力する. SCA から出力されたロジックパルスは LOG/LIN レートメータ (449-2, ORTEC) によってカウントされる. さらに簡単に X 線の計数を行うために, 筆者らが開発した信号処理ソフトウェアを音声入力用デジタイザと共に用いて (Fig. 6.2b) 回路による計数結果と比較を行った. これまでに報告したように [1] 放射線計数用回路のプリアンプ以降の部分を実験用デジタイザとソフトウェアによる信号処理で置換することができる. これにより装置のサイズを非常に小さなものにすることができる. この装置を用いて, 焦電結晶型 X 線源からの 20 keV 以下の X 線について測定を行った. 焦電結晶型 X 線管内では, 焦電結晶が X 線を放出するための高電圧を供給する目的で繰り返し加熱・冷却されている. この加熱冷却のサイクルが繰り返された結果として, 放射された X 線の計数率は周期的に変化している. 従って, 焦電結晶型 X 線管は X 線計数器の基本的な特性を評価するのに適していると考えた.

また, Si PIN 検出器と  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源 (ガイガーミュラー管の校正用線源) を対向させ, 間に印刷用紙を挿入し, 紙の枚数に対する吸光度の変化を測定し, シリコンドリフト検出器 (SDD) を用いて測定した吸光度と比較した. 試料を紙からフロッピーディスクプラッタに変更して Si PIN による吸光度の測定を行い, プラッタ数に対する吸光度の変化を測定した.

### 6.3 ガイガーミュラー管との計数率比較

計数器の基本的な特性を評価するために, Si PIN を用いて作成した計数器による計数率とガイガーミュラー管によって得られた計数率の比較を行った. X 線源と検出器の距離を変更することで X 線の入射光子数を変化させた.  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源 (有効面積  $10 \times 25 \text{ mm}^2$ ) からの距離による計数率の変化を Fig. 6.3 に示した. Si PIN を用いた X 線計数器は検出器窓と線源の距離が 0 cm の状態で, ガイガーミュラー管による計



数率の 4 倍の計数率を示した。これは光子散乱断面積を、厚さ 0.3 mm の Si(Si PIN 検出器の厚み) と長さ 130 mm の Ar ガス柱 (ガイガーミュラー管の長さ) で比較すると、光子散乱断面積に 5 倍の差が有ることによる [2]。検出器と線源の距離が長くなると、Si PIN で計測した計数率とガイガーミュラー管で計測した計数率の差は小さくなっていく。これは、線源と検出器の距離が増加すると、線源の有効面積と検出器の有効面積のオーバーラップによる影響が減少することによる。Si PIN 検出器を用いた計数器が、検出器と線源の距離に対して、ガイガーミュラー管を用いた計数器と同様の変化を示したことから、Fig. 6.2a に示した回路と等価な処理を行うことで、非常にシンプルな X 線計数器が作成可能である。Si PIN 計数器の繰り返し耐久性を評価するために 20 keV 以下の X 線を周期的に発生させる焦電結晶型 X 線管 (スペクトルを Fig. 6.4b に示した) からの X 線計数を行った。音声用デジタイザとソフトウェアによる信号処理で得られた計数率の時間変化を Fig. 6.4a に示した。焦電結晶の加熱、冷却のサイクルによる X 線量の変化が観測された。焦電結晶型 X 線管はジュール熱によるパッケージの温度上昇に伴って X 線量が減少していくため、繰り返すたびに強度が減少する。Fig. 6.4a に示した計数率の変化から、繰り返し X 線に曝しても安定した計数が可能であることが確認された。

## 6.4 厚み測定への応用可能性の検討

検出器と  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源を対向させ、その間に異なる枚数の印刷用紙を挿入して X 線吸光度を測定した。Fig. 6.5 に示したように可視光用の Si PIN 検出器でも SDD を用いた計測と同様に 20 枚程度まで高い直線性が得られた。Si PIN 検出器でフロッピーディスクプラッタ数による吸光度の変化を測定した結果を Fig. 6.6 に示す。測定した範囲で高い直線性を示しており、厚み計等への応用が可能であることが示された。

## 6.5 結言

可視光用の Si PIN フォトダイオードが冷却無し、逆電圧無しでも X 線の計数に使用可能であることが分かった。このことは、これまで広く用いられてきたガイガーミュラー管の代わりに、Si PIN 検出器による X 線計数器を用いることが可能であることを示している。Fig. 6.3 に示したように  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源 (有効面積  $10 \times 25 \text{ mm}^2$ ) からの X 線の計数を、Si PIN フォトダイオード ( $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}$ ) とガイガーミュラー管



(径 20 mm, 長さ 130 mm) を用いて行った. 得られた計数率から, Si PIN 検出器はガイガーミュラー管に比べて 4 倍の計数率を示すことがわかった. これは, 光子散乱断面積が, 厚さ 0.3 mm の Si PIN 検出器で, 長さ 130 mm の Ar ガス柱の 5 倍になるという結果とも一致する. さらに, 焦電結晶型 X 線管からの X 線を計数した結果から, 20 keV 以下の X 線に対して, Si PIN 検出器を用いた計数器の繰り返し耐久性が示された. これらの結果から, 特に  $\gamma$  線等の高エネルギー領域の測定を必要としない実験装置の X 線漏れ計測等には, ガイガーミュラー管よりも Si PIN 検出器を用いた計数器の方が適していると考えられる.

また, Si PIN 検出器及び SDD を用いて  $^{226}\text{Ra}$  RI を線源とした X 線の吸光度を測定した. 安価な可視光用 Si PIN を用いた X 線吸光度計測でも, SDD を用いた場合と同じ範囲で直線性が得られた. 印刷用紙, フロッピーディスクプラッタを試料として測定を行い, どちらの試料に対しても高い直線性が得られた. 可視光用の Si PIN 検出器が X 線吸光度を用いた厚み計等に応用可能であることを示した.

## 参考文献

- [1] Y. Nakaye and J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **39**, 318 (2010).
- [2] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D. S. Zucker, XCOM: Photon Cross Section Database (Version 3.1) , National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD (2009).

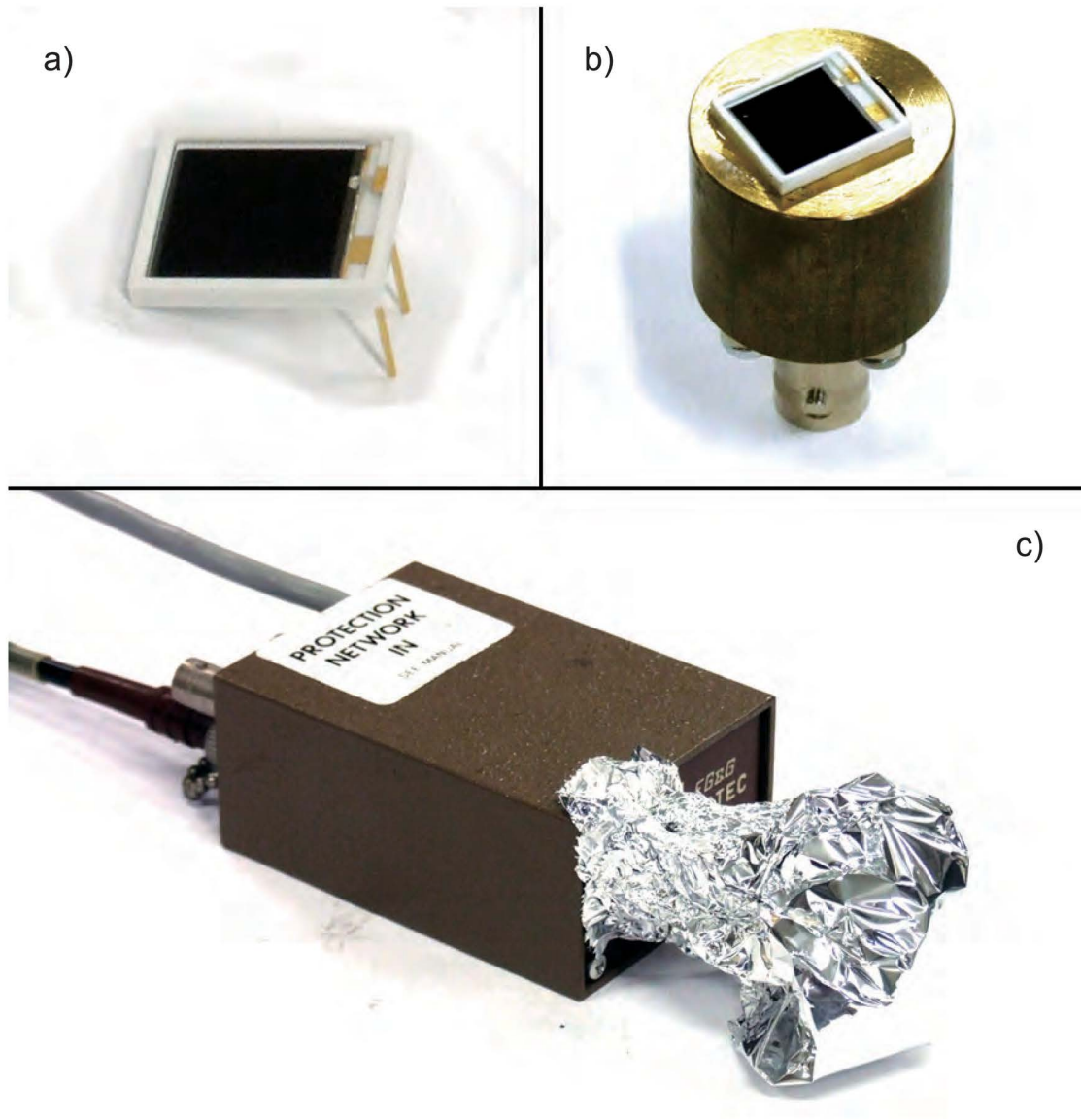


Fig. 6.1 Photograph of the Si PIN semiconductor detector (S3590-09, HAMAMATSU) used in the present experiment. a) is a detector chip, and b) shows the chip fixed on a brass cylinder and on a BNC connector. c) is a photograph of the detector connected to a preamplifier (142B, ORTEC) and covered with aluminum foil to shield it from visible light.

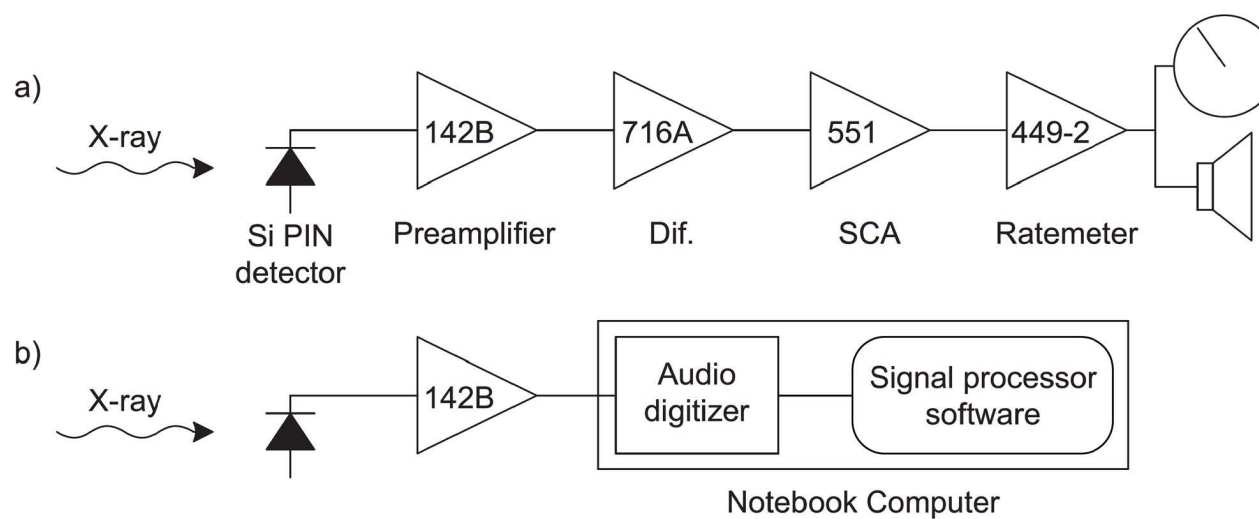


Fig. 6.2 Simplified circuit diagram of a Si PIN X-ray counter with a) spectroscopy circuits and with b) audio digitizer. Each number in triangle symbols represents the ORTEC model number.

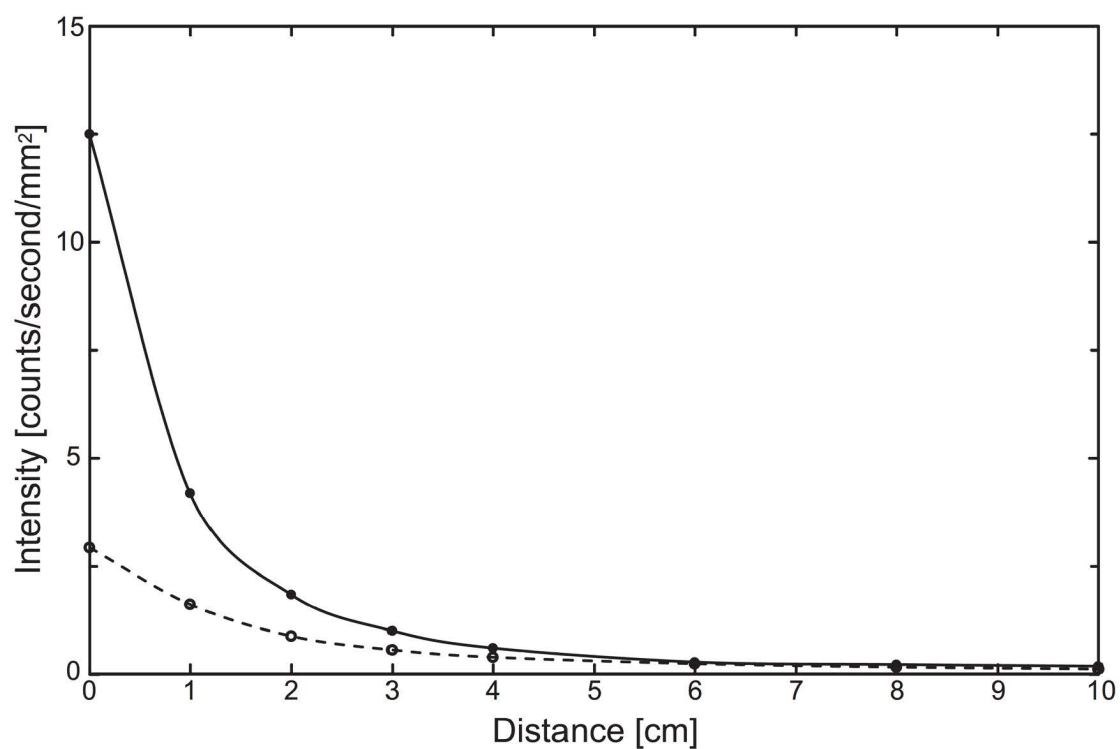


Fig. 6.3 Comparison of count rate per square millimeter of X-ray counter with a Si PIN (filled circle and solid line) and a Geiger-Müller tube (open circle and dashed line). The count rate was divided by overlapped area of  $^{226}\text{Ra}$  radio isotope and each detector's active area at 0 cm distance.



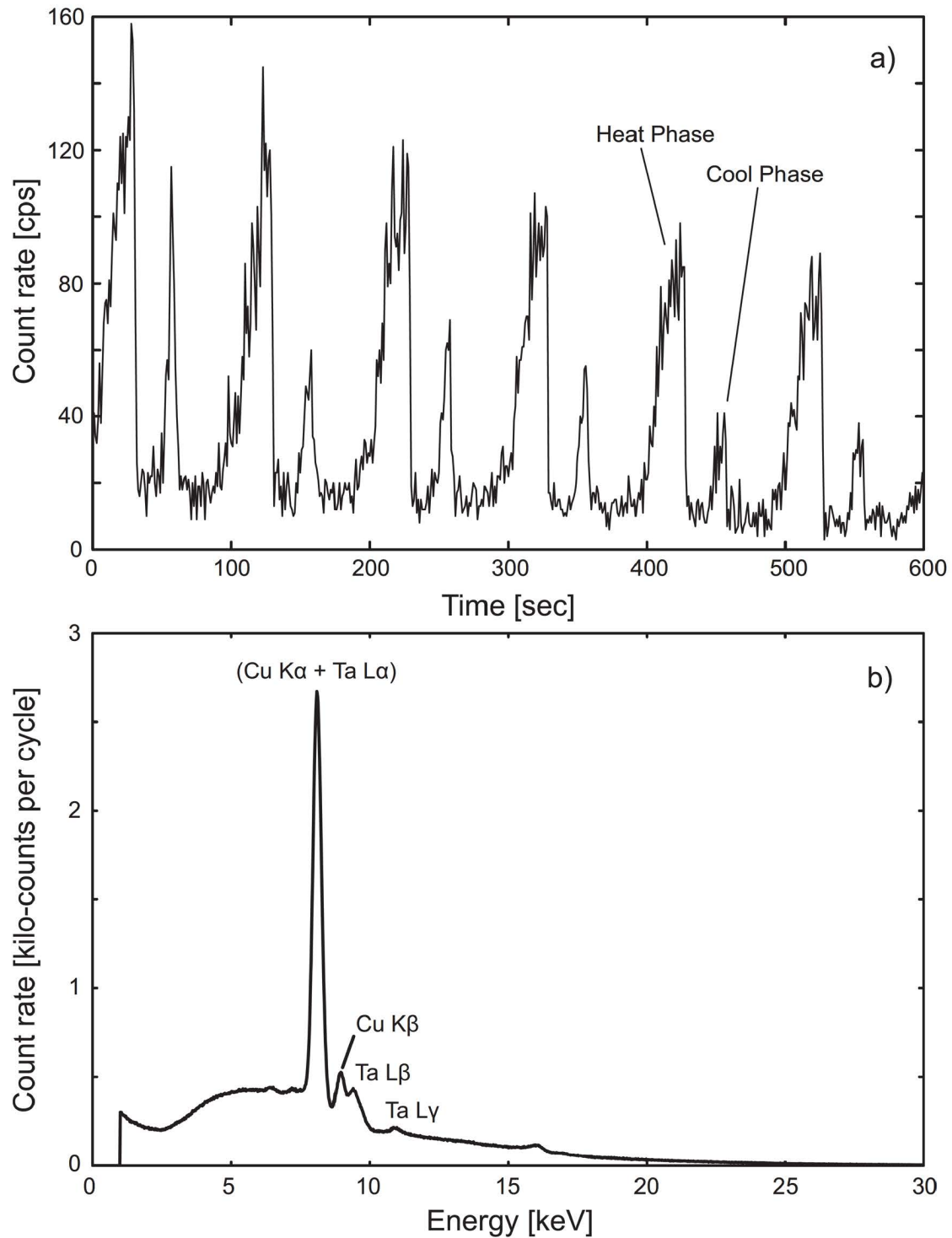


Fig. 6.4 a) Plot of count rate versus time obtained with the Si PIN X-ray counter. The repeating cycle of heat phase and cool phase of a pyroelectric X-ray emitter was obtained. X-ray flux from the X-ray emitter decreased as thermal cycles repeated. b) A spectrum of X-ray emitted from the pyroelectric X-ray emitter (30 heating-cooling cycles).

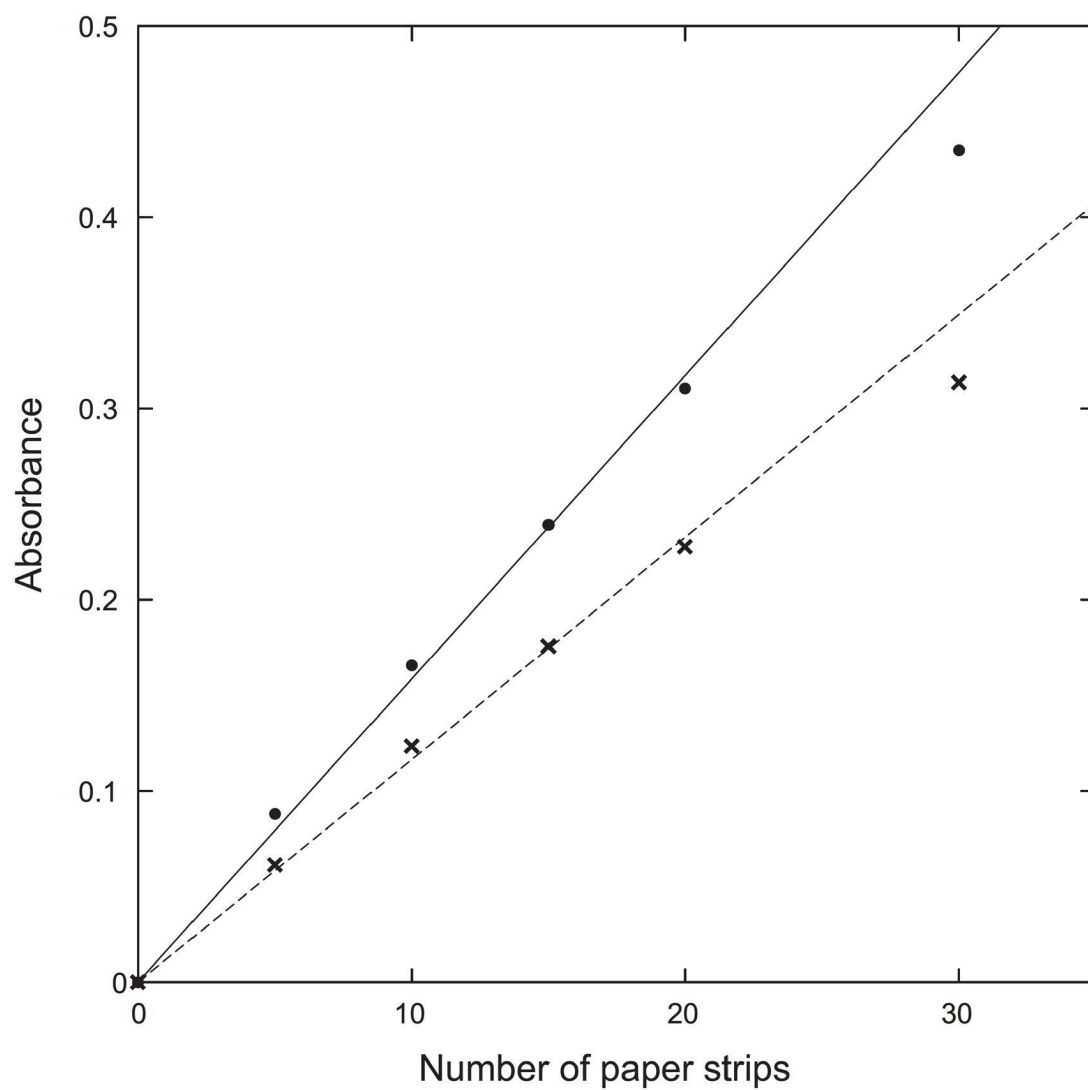


Fig. 6.5 X-ray absorbance against number of paper strips measured with Si PIN detector (filled circle) and with silicon drift detector (cross).

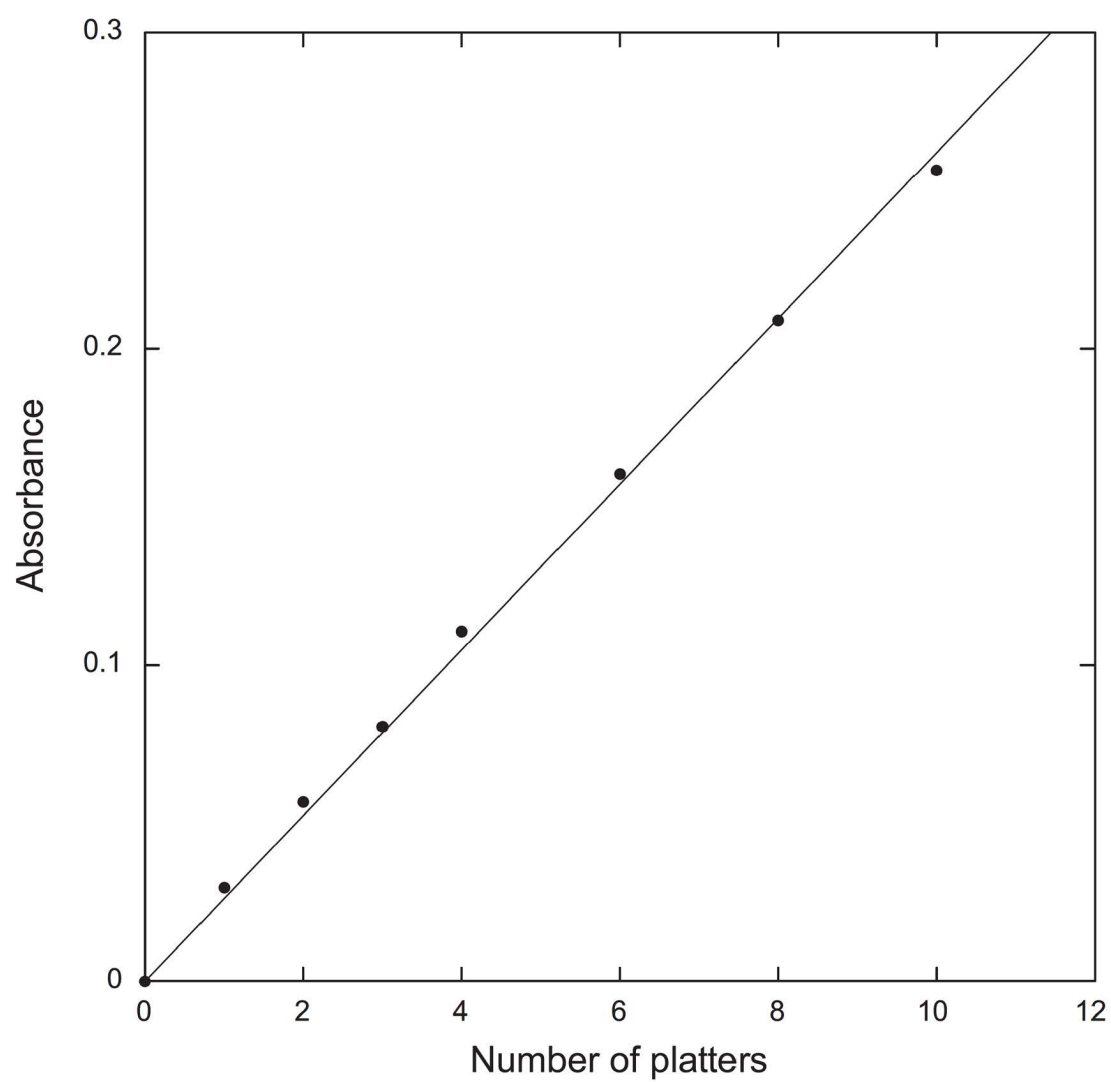


Fig. 6.6 X-ray absorbance against number of floppy disk platters.



## 第 7 章

# 3d 遷移金属における $K\beta_5$ サテライトピークと XANES プレエッジピークの類似性

### 7.1 緒言

3d 遷移金属 K 殻 X 線吸収端微細構造 (XANES) スペクトルにおけるプレエッジピークが d-p 混成軌道を形成する Td 対称性の化合物で, 混成軌道を形成しない Oh 対称性の化合物よりも強くなることが山本の総説で報告されている [1]. 過去の文献の偏光スペクトル, 群論, 理論計算の報告に基づいて電気双極子成分と電気四重極遷移のプレエッジピーク強度への寄与について詳説されている. 3d 遷移金属の吸収スペクトルにおけるプレエッジピークに対応する蛍光スペクトル中の微小なピークに  $K\beta_5$  サテライトピークが存在する. 本章では化学状態効果の蛍光 X 線スペクトルへの寄与を整理し,  $K\beta_5$  サテライトピークと XANES におけるプレエッジピークの類似性から化学状態の違いによる  $K\beta_5$  ピーク強度の変化について検討した.

ここで用いるサテライトピークとは  $K\beta'$  や  $K\beta_5$  のような, 強い親ピークの近傍にあらわれる弱いピークである. それぞれのピークの成因については後程議論する.

### 7.2 試料と測定条件

試料は市販の Mn(metal), MnO と  $\text{KMnO}_4$  を購入しそのまま用いた. MnO と  $\text{KMnO}_4$  は粉体試料をペレット状にプレス成型した.



Mn  $K\beta$  スペクトルはリガク社製の二結晶型蛍光 X 線分光装置を用いて測定した。プロポーショナルカウンタからの信号は、第5章で用いたローランド社製の A/D コンバータによりデジタイズした。筆者が開発したソフトウェアを用いて角度ステップ毎に計数を行い、スペクトルを得た [2]。分光結晶は  $\text{Si}(220) \times 2(2d = 3.84 \text{ \AA})$  を用いた。X 線源にはタングステンターゲットの X 線管を管電圧 40 kV、管電流 30 mA で使用した。角度ステップは  $0.05^\circ$  とし、各ステップ毎に 50 秒の測定を行った。Mn(metal) のスペクトルを 3 回毎に測定し、 $K\beta_{1,3}$  ピークの位置に変化が無い ( $0.05^\circ$  以内 ( $0.405 \text{ eV}$  以内) の変化である) ことを確認した。室温は各測定中  $1.5^\circ\text{C}$  の範囲で一定とした。

### 7.3 $K\beta$ スペクトルの測定と化合物による $K\beta_5$ 強度の変化

測定した Mn  $K\beta$  スペクトルを Fig. 7.1, Fig. 7.2, Fig. 7.3に示す。黒い点が測定結果を示しており、実線はローレンツ関数を用いて行ったフィッティングの結果である。スペクトルは全て 4 つのローレンツ関数によってフィッティングを行った。

Fig. 7.1は Mn(metal) の  $K\beta$  スペクトルである。エネルギー校正はこの Mn(metal) の  $K\beta_{1,3}$  ピークを用いて行った。 $K\beta_{1,3}$  の低エネルギー側は  $K\beta'$  によってピークが広がっており、高エネルギー側に微小な  $K\beta_5$  のピークが計測された。フィッティングしたローレンツ関数から求めた  $K\beta_5/K\beta_{1,3}$  ピーク強度比は、3.84 % であり、 $K\beta_5/(K\beta_{1,3}+K\beta')$  ピーク強度比は 2.08 % であった。Fig. 7.2は MnO の  $K\beta$  スペクトルである。 $K\beta_{1,3}$  ピークには、過去の報告と同様に正のケミカルシフト ( $+1.15 \text{ eV}$ ) が見られ、Mn(metal)、 $\text{KMnO}_4$  とは異なり、強い  $K\beta'$  のピークが  $K\beta_{1,3}$  ピークの低エネルギー側に見られた。また、Mn(metal) よりも小さい  $K\beta_5$  のピークが  $K\beta_{1,3}$  の高エネルギー側 ( $+41.58 \text{ eV}$ ) に計測された。フィッティングしたローレンツ関数から求めた  $K\beta_5/K\beta_{1,3}$  ピーク強度比は、2.63 % であり、 $K\beta_5/(K\beta_{1,3}+K\beta')$  ピーク強度比は 1.60 % であった。Fig. 7.3は  $\text{KMnO}_4$  の  $K\beta$  スペクトルである。ブロードな  $K\beta_{1,3}$  ピークが Mn(metal) の  $K\beta_{1,3}$  に対して、 $-0.86 \text{ eV}$  の位置に計測された。Mn(metal) と同様に小さな  $K\beta'$  が低エネルギー側のすそに観測された。Mn(metal) よりも大きな  $K\beta_5$  ピークが  $K\beta_{1,3}$  ピークの高エネルギー側 ( $+47.12 \text{ eV}$ ) の位置に計測され、 $K\beta_5$  と  $K\beta_{1,3}$  の間に  $K\beta''$  ピークが有る。フィッティングしたローレンツ関数から求めた  $K\beta_5/K\beta_{1,3}$  ピーク

強度比は, 4.82 % であり,  $K\beta_5/(K\beta_{1,3}+K\beta')$  ピーク強度比は 3.37 % であった.

Table 7.1に各ピークのエネルギーと強度比を示した.  $K\beta_5$  のピーク強度は  $K\beta_{1,3}$  に対する比が用いられることが多いが, 後述する  $K\beta'$  ピークの成因を考えれば,  $K\beta_{1,3}+K\beta'$  に対する比を考えるのが適切である.  $K\beta_{1,3}$  ピークは化合物によるケミカルシフトとプロファイルの変化を示した:  $MnO$  では強い  $K\beta'$  サテライトピークが  $K\beta_{1,3}$  の低エネルギー側に観測された. また  $KMnO_4$  では  $K\beta_5$  の低エネルギー側に  $K\beta''$  サテライトが観測された.  $K\beta_5$  ピークのプロファイル変化についても後述する.

Tsutsumi ら [3] が  $Mn$  化合物の  $K\beta$  スペクトルを測定しており, 本研究で測定したスペクトルと同様の傾向を示している. Sakurai and Eba [4] も  $MnO$ ,  $KMnO_4$  を含む種々の  $Mn$  化合物の  $K\beta$  スペクトルを測定し, 報告している. 測定した  $Mn(metal)$  と  $MnO$  の  $Mn K\beta$  スペクトルは彼らの結果と同様の傾向を示している. しかし,  $Mn K\beta_5/K\beta_{1,3}$  強度比は本研究での測定結果と彼らの報告で異なっている; 彼らの報告では  $KMnO_4$  における強度比が  $MnO$  よりも小さな値となっている. Koster and Mendel [5] も 3d 遷移金属の  $K\beta$  スペクトルを測定しており,  $Mn$  化合物の測定結果は本章で計測したスペクトルとよく一致している.

$Mn$  の  $K$  吸収端が  $K\beta_5$  の近傍に位置しており [6],  $K\beta$  プロファイルには吸収端プロファイルが反映されるが, 吸収端効果による影響は本研究では収集していない.

Table 7.1に  $K\beta_{1,3}$ ,  $K\beta'$  と  $K\beta_5$  のエネルギーと,  $K\beta_5/K\beta_{1,3}$ ,  $K\beta_5/(K\beta_{1,3}+K\beta')$  強度比を纏めた.  $K\beta_{1,3}$  の +1.15 eV と -0.86 eV の  $Mn(metal)$  の  $K\beta_{1,3}$  に対する化学シフトがそれぞれ  $MnO$  と  $KMnO_4$  に対して観測された.

$MnO$  の  $K\beta'$  サテライトは Fig. 7.2に示したように非常に強いピークである. これは  $MnO$  では 3d 軌道が部分的に満たされていることによる. 3d 電子がすべて結合に寄与している  $KMnO_4$  と  $Mn(metal)$  では非常に弱く, 3d 軌道に 5つのホールを持つ  $MnO$  で非常に強いピークが計測された. また,  $O 2p$  から  $Mn 3d$  軌道への電荷移動効果の寄与により, 両軌道間のエネルギー差が小さい  $MnO$  で強いピークが計測された [7].

Mn  $K\beta$  の高エネルギー側に見られる  $K\beta_5$  と呼ばれるピークは,  $5t_{1u}$ ,  $6t_{1u}$ (Mn 3d と O 2p からなる分子軌道) から Mn 1s への遷移によるものであると考えられる. 原子番号が大きい ( $Z \sim 80$ ) 元素では 3d 軌道は局在しており純粋な原子軌道と考えてよく,  $K\beta_5$  に寄与しているのは電気四重極遷移のみであると考えが良い. しかし, Mn のような原子番号の小さい ( $Z = 25$ ) 元素では上述したような混成軌道からの電気双極子遷移が主であると考えられる. この混成軌道からの遷移は Mn(metal) についても同様に考えることができる. すなわち隣接する Mn 同士での 2p と 3d が作る混成軌道から Mn 1s への遷移と考えることができる. 選択則から, s-p 遷移は双極子許容であるが, s-d 遷移は双極子禁制である; s, d 軌道は偶関数であるが p 軌道は奇関数である. もちろん,  $K\beta_5$  遷移は電気双極子成分だけでなく電気四重極成分を含んでいるが, 電気四重極遷移は電気双極子遷移に比べて遷移確率が著しく小さく, 例えば Cu の場合の 1s-3d 四重極遷移の遷移確率は, 1s-np 双極子と比べて 1/1000 程度であることが Kawai [8] により報告されている. 従って, 四重極遷移成分は無視できる.

これは, 山本 [1] が XANES のプレエッジピークにおいて議論した現象と同様のものである. 即ち, 3d 遷移金属化合物の XANES に見られるプレエッジピークの成因は 1s から  $t_{1u}$  分子軌道への双極子遷移であり, 1s から 3d への四重極遷移が主成分ではないということと対応している. Gilbert ら [9] が Mn 化合物のプレエッジ強度を測定し,  $KMnO_4$  のプレエッジピークが MnO と比較して大きいことを報告している. Hanson ら [10] による Mn(metal) 及び Mn 化合物のプレエッジ強度の測定でも, 報告されている Mn(metal) と  $KMnO_4$  のプレエッジ強度は  $Mn^{2+}$  のプレエッジよりも強い.

プレエッジピーク面積 [11] の  $K\beta_5/K\beta_{1,3}$  強度比に対する変化をプロットしたものを Fig. 7.4に示した. MnO の XANES プレエッジピークの面積に対して  $K\beta_5/K\beta_{1,3}$  強度比が大きな値を持っているが, これは XANES の始状態と終状態を反転したものと XRF の始状態と終状態が同一ではないことによると考えられる.

山本 [1] が XANES におけるプレエッジピークの強度変化で指摘しているように,  $K\beta_5$  遷移も群論からその遷移の可能性を知ることができる. Oh 対称性 (MnO) と Td 対称性 ( $KMnO_4$ ) の既約表現の指標の一部を抜粋し Table 7.2に示した. Oh 対称性では p 軌道と d 軌道が共に属する既約表現が存在しない, つま



り d-p 混成軌道が形成されないので Oh 対称性では  $K\beta_5$  は四重極成分のみとなる。対して, Td 対称性では,  $p_{x,y,z}$  軌道と  $d_{xy,xz,yz}$  軌道が同じ既約表現  $T_2$  に属している, つまり d-p 混成軌道が形成可能でありプレエッジピークの場合と同様に  $K\beta_5/K\beta_{1,3}$  強度比の違いも電気双極子遷移の寄与によるものであることが分かる。

## 7.4 結言

X 線発光スペクトルにおける  $K\beta_5$  と X 線吸収スペクトルにおけるプレエッジの類似性を実験による強度比の変化と対称性の観点から議論した。Mn(metal), MnO,  $KMnO_4$  について  $K\beta$  スペクトルを計測し, Mn の化学状態効果についてスペクトルへの寄与を整理した。また, 結晶の対称性による電子遷移過程の違いを考察した。中心金属周りの配位子の対称性による混成軌道の変化から  $K\beta_5$  ピークの強度に対する化学結合効果の解釈を行った。従来 3d-1s の電気四重極遷移であるといわれていた  $K\beta_5$  線が 3p-1s の電気双極子遷移により矛盾無く説明できることを示した。 $K\beta_5/K\beta_{1,3}$  強度比が Td 対称性を持つ化合物 ( $KMnO_4$ ) で Oh 対称性の化合物 (MnO) よりも大きくなるという結果は, 過去の Mn 化合物の蛍光 X 線分析の報告や XANES プレエッジの強度変化に関する報告とも良い一致を示している。

## 参考文献

- [1] T. Yamamoto: *X-ray Spectrom.* **37**, 572 (2008).
- [2] Y. Nakaye and J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **39**, 318 (2010).
- [3] K. Tsutsumi, H. Nakamori and K. Ichikawa: *Phys. Rev. B* **13**, 929 (1976).
- [4] K. Sakurai and H. Eba: *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B* **199**, 391 (2003).
- [5] A. S. Koster and H. Mendel: *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2511 (1970).
- [6] U. Arp, B.M. Lagutin, G. Materlik, I.D. Petrov, B. Sonntag, and V.L. Sukhorukov: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 4381 (1993).
- [7] J. Kawai, M. Takami and C. Satoko: *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2193 (1990).
- [8] J. Kawai, Absorption techniques in X-ray spectroscopy. In Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers RA (ed.). Wiley: Chichester, 13288 (2000).
- [9] B. Gilbert, B.H. Frazer, A. Belz, P. G. Conrad, K. H. Neelson, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer and G. De Stasio: *J. Phys. Chem. A* **107**, 2839 (2003).
- [10] H. Hanson and W.W. Beeman: *Phys. Rev.* **76**, 118 (1949).
- [11] T. Yamamoto, T Tanaka, S. Takenaka, S. Yoshida, T. Onari, Y. Takahashi, T. Kosaka, S. Hasegawa and M. Kudo: *J. Phys. Chem. B* **103**, 2385 (1999).



Table 7.1 Photon energies and peak intensity ratios of manganese  $K\beta$  X-ray lines.

Substance	Photon energy (eV)			Intensity ratio	
	$K\beta_5$	$K\beta_{1,3}$	$K\beta'$	$K\beta_5/K\beta_{1,3}$	$K\beta_5/(K\beta_{1,3} + K\beta')$
Mn(metal)	6538.85	6492.55	6481.10	3.84	2.08
MnO	6535.28	6493.70	6478.32	2.63	1.60
KMnO <sub>4</sub>	6538.81	6491.69	6480.14	4.82	3.37

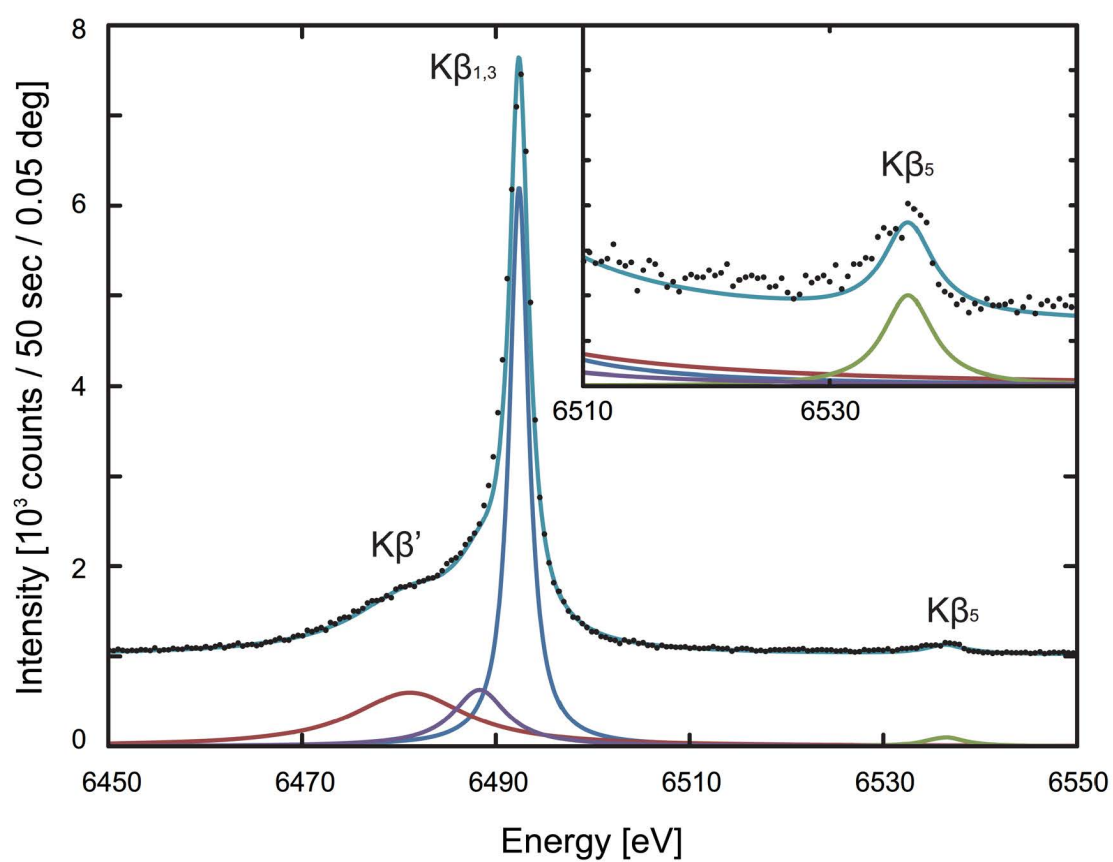


Fig. 7.1 Measured Mn  $K\beta$  spectra and enlarged spectra of energy around  $K\beta_5$  of metallic Mn.

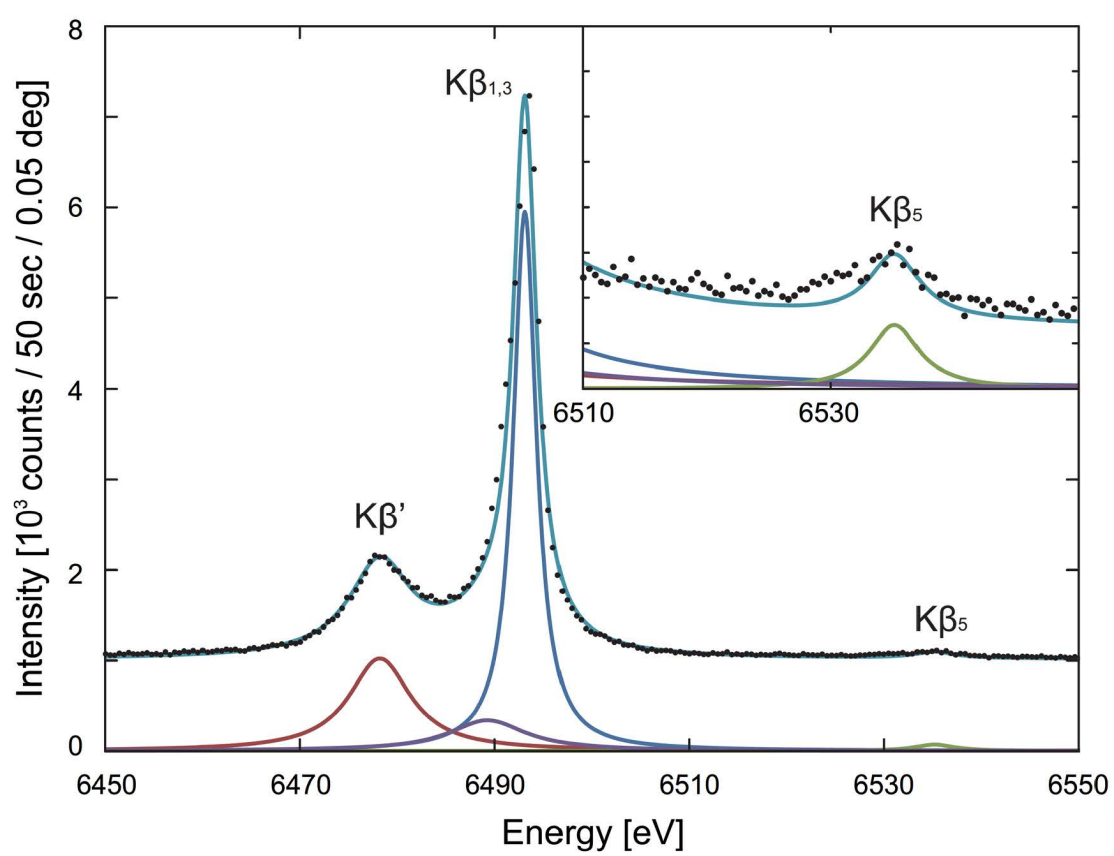


Fig. 7.2 Measured Mn Kβ spectra and enlarged spectra of energy around Kβ<sub>5</sub> of MnO.

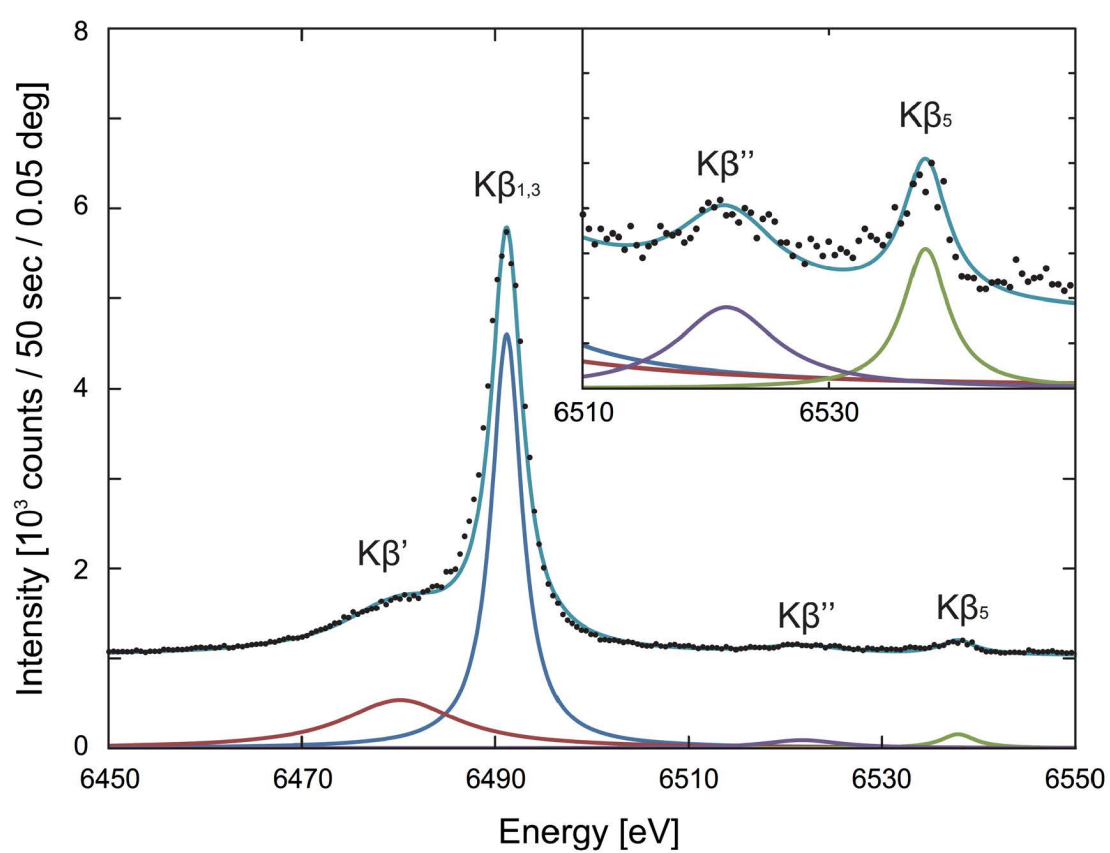


Fig. 7.3 Measured Mn  $K\beta$  spectra and enlarged spectra of energy around  $K\beta_5$  of  $KMnO_4$ .

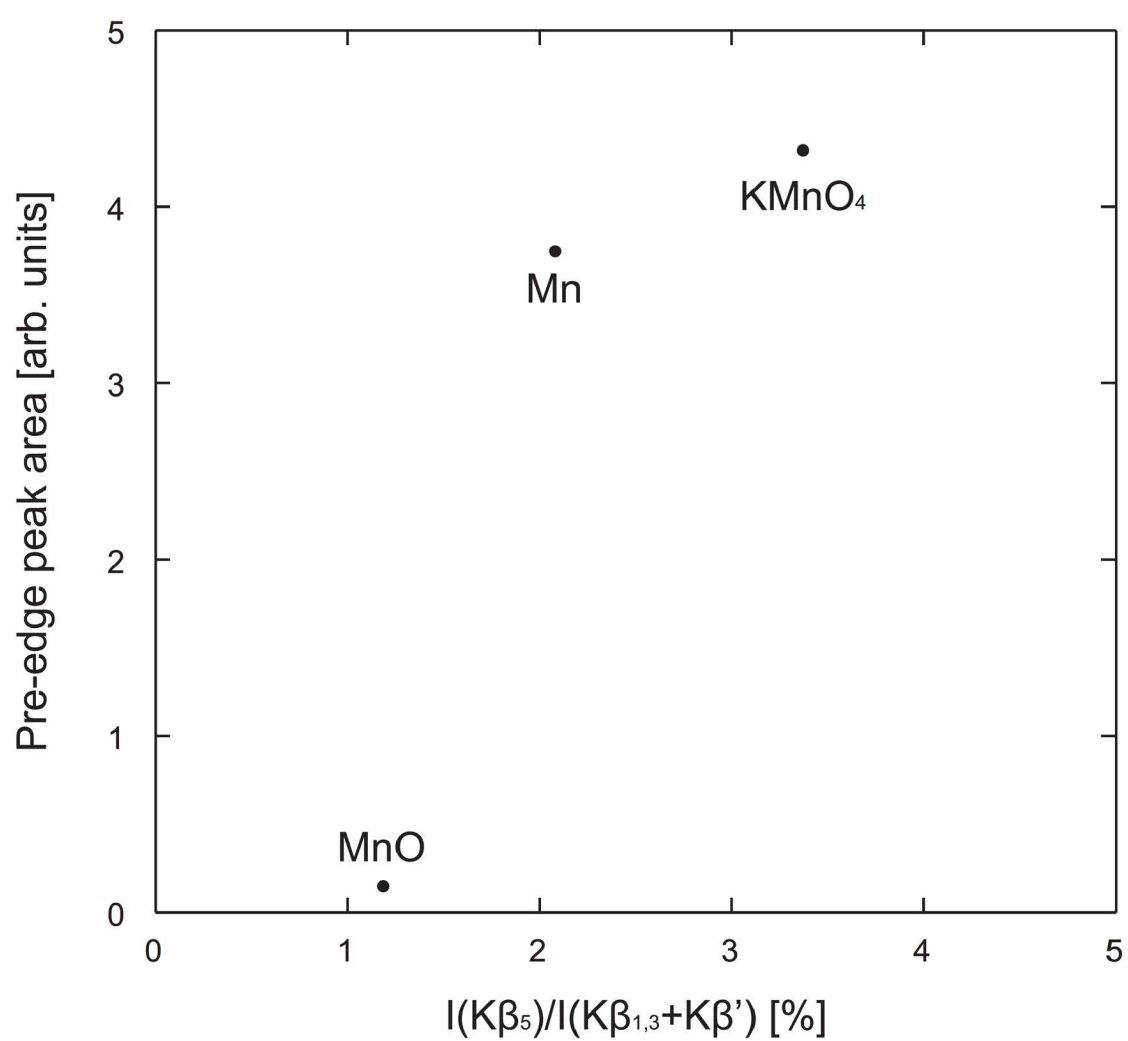


Fig. 7.4 A plot of pre-edge peak area [1] versus  $K\beta_5/(K\beta_{1,3}+K\beta')$  intensity.

Table 7.2 Lists of irreducible representations and the relating functions in Oh and Td point groups.

Oh		
	p	d
$A_{1g}$		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$		
$E_g$		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_{2g}$		$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$		
$A_{2u}$		
$E_u$		
$T_{1u}$	$(x, y, z)$	
$T_{2u}$		
Td		
	p	d
$A_1$		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$		
$E$		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	$(x, y, z)$	$(xz, yz, xy)$



## 第 8 章

# 時間対称性によるノイズ低減アルゴリズム

### 8.1 緒言

エネルギー分散型検出器 (Si(Li), HPGe, CdTe, PIN ダイオード, シリコンドリフト検出器) を用いた X 線分光は元素分析の分野で広く用いられている. ハードウェア的に作成された信号処理回路を用いた計測ではスペクトルの低エネルギー領域はピーク検出時に閾値を設定し無視している. しかし, 閾値を設定して小さな信号を無視しても, 原理的に, 低エネルギー領域の電気ノイズの影響は無視できない. このノイズによる影響が低エネルギー領域における観測可能なエネルギーの下限に制限を与え, 非常に大きなバックグラウンドを与えることで低エネルギー領域のピークの観測を困難なものとしている.

### 8.2 実験方法

筆者は第3, 4, 5章において, 音声入力用デジタイザを X 線計測に応用し, デジタイズしたデータに信号処理を行うソフトウェアを開発し報告を行ってきた [1]. 本章では, 検出器にシリコンドリフト検出器 (SDD) と CdTe 検出器を使用した. プリアンプからの信号を直接音声用デジタイザによってデジタイズし, 同時にソフトウェアによる信号処理を行うことでスペクトルを得た. 信号処理はすべてノート型コンピュータ (Let's Note CF-W8, Panasonic) 上で行った. SDD を用いてステンレス鋼板 (SUS 304) と X 線用蛍光塗料 ((ZnCd) S:Ag) を試料として蛍光 X 線分析を行った. また, CdTe 検出器を用いて  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線の測定を行った.

### 8.2.1 ノイズ低減アルゴリズム

まず, 時間の関数として検出器からの信号を考えると, X 線信号であるステップ関数, 暗電流による一次関数, ノイズによる乱数列の重ね合わせで表現できる. ノイズによる乱数列部分は有限区間に注目した場合, 常に非対称であると言える; 対称になる可能性は存在するが無視できる確率である. これに対して, X 線によるイベントはステップ関数であるので, その 2 階微分はステップ位置に対して点対称となる. 暗電流による一次関数成分は 2 階微分を計算する過程で失われるので考慮する必要が無い. 最終的にはこれらの重ね合わせ, つまり, 点対称な X 線の信号と非対称なノイズを足し合わせた信号に対して波高分析を行っている.

Savitzky-Golay のアルゴリズムを用いて信号の 2 階微分を計算しているので, どんな高さのステップ関数に対しても同じ幅 (極小値から極大値までの幅) の微分信号が得られる. そこで, 対称性による信号の選択を行うために, 零交差点の前後一定区間の信号に対して, 絶対値の零交差点まわりの 3 次モーメントを求めた. 信号が点対称であれば, その絶対値は線対称となり 3 次モーメントが 0 となるので信号の対称性を評価することができる.

対称性を数値的に評価し, ノイズ或いはノイズにより対称性の低下した信号を棄却することで電気ノイズによる影響を低減している.

## 8.3 結果と考察

Fig. 8.2, Fig. 8.3, Fig. 8.4に対称性分別器を用いて得た対称性の値毎のスペクトルと, 対称性の低い信号を棄却して得たスペクトルと信号の棄却を行っていないスペクトルの比較を示す. SUS 304 ステンレス鋼の蛍光 X 線スペクトル (Fig. 8.2a,b) から, 低エネルギー領域における電気ノイズが低減されていることがわかる. 蛍光塗料粉末 (ZnCd) S:Ag の蛍光 X 線スペクトル (Fig. 8.3a,b) では低エネルギー領域の電気ノイズに加えて Zn K 線の低エネルギー側へのテーリングも低減されている. 同アルゴリズムを用いて CdTe 検

出器による X 線計測を行った.  $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線のスペクトル (Fig. 8.4a,b) でも低エネルギー領域の電気ノイズが低減されている. 計数率が非常に低い測定なのでテーリングの低減効果は得られなかった.

## 8.4 結言

筆者らが開発した信号処理ソフトウェアに, 信号を時間軸方向の対称性によって分別するアルゴリズムを開発した. 対称性による分別を行うことでシリコンドリフト検出器, CdTe 検出器を用いた X 線分析において低エネルギー領域の電気ノイズによるバックグラウンドを低減した. また, シリコンドリフト検出器を用いた蛍光 X 線分析では低エネルギー側のテーリングを低減することができた.

## 参考文献

- [1] Y. Nakaye and J. Kawai: *X-ray Spectrom.* **39**, 318 (2010).

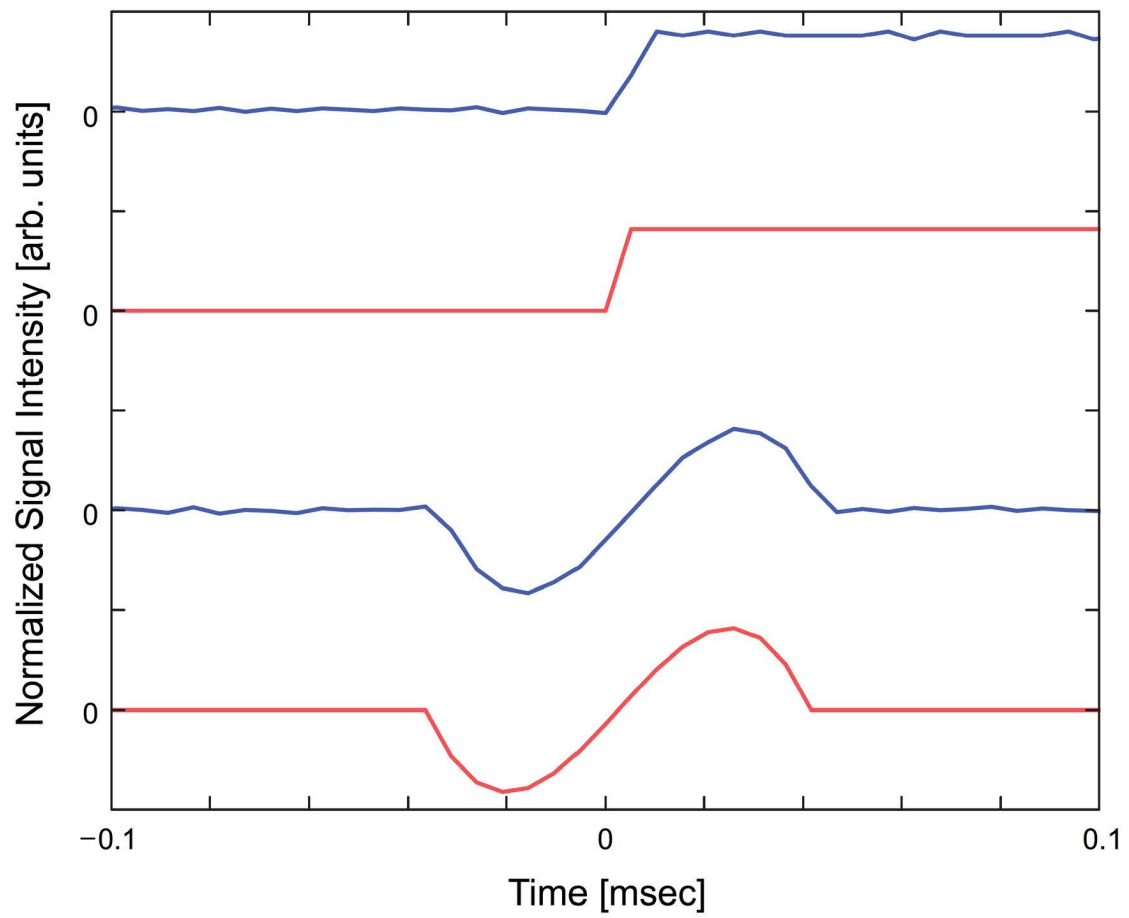


Fig. 8.1 A plot of a measured X-ray signal (superposition of a step function and noises: upper blue line) and an ideal X-ray signal (a step function without noise: lower red line). Second derivative of both original signals are shown as the lower two plots (blue: experimental and red: ideal).

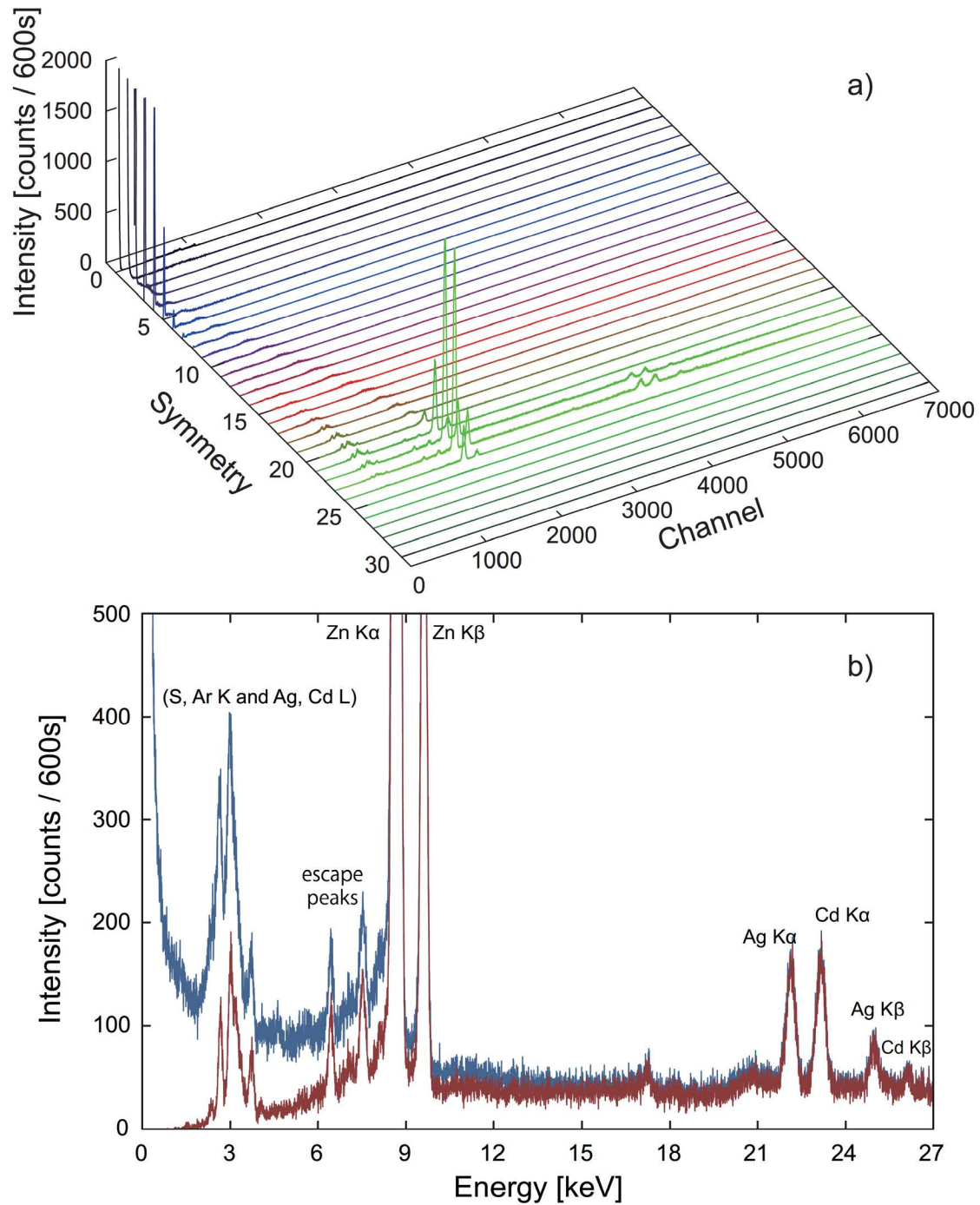


Fig. 8.2 a) X-ray fluorescence spectra of (ZnCd) S:Ag phosphor powder steel for each symmetry value.  
 b) The comparison of two spectra measured with our asymmetry discriminator (red line: signals with symmetry larger than 20 were accepted) and without discriminator (blue line).



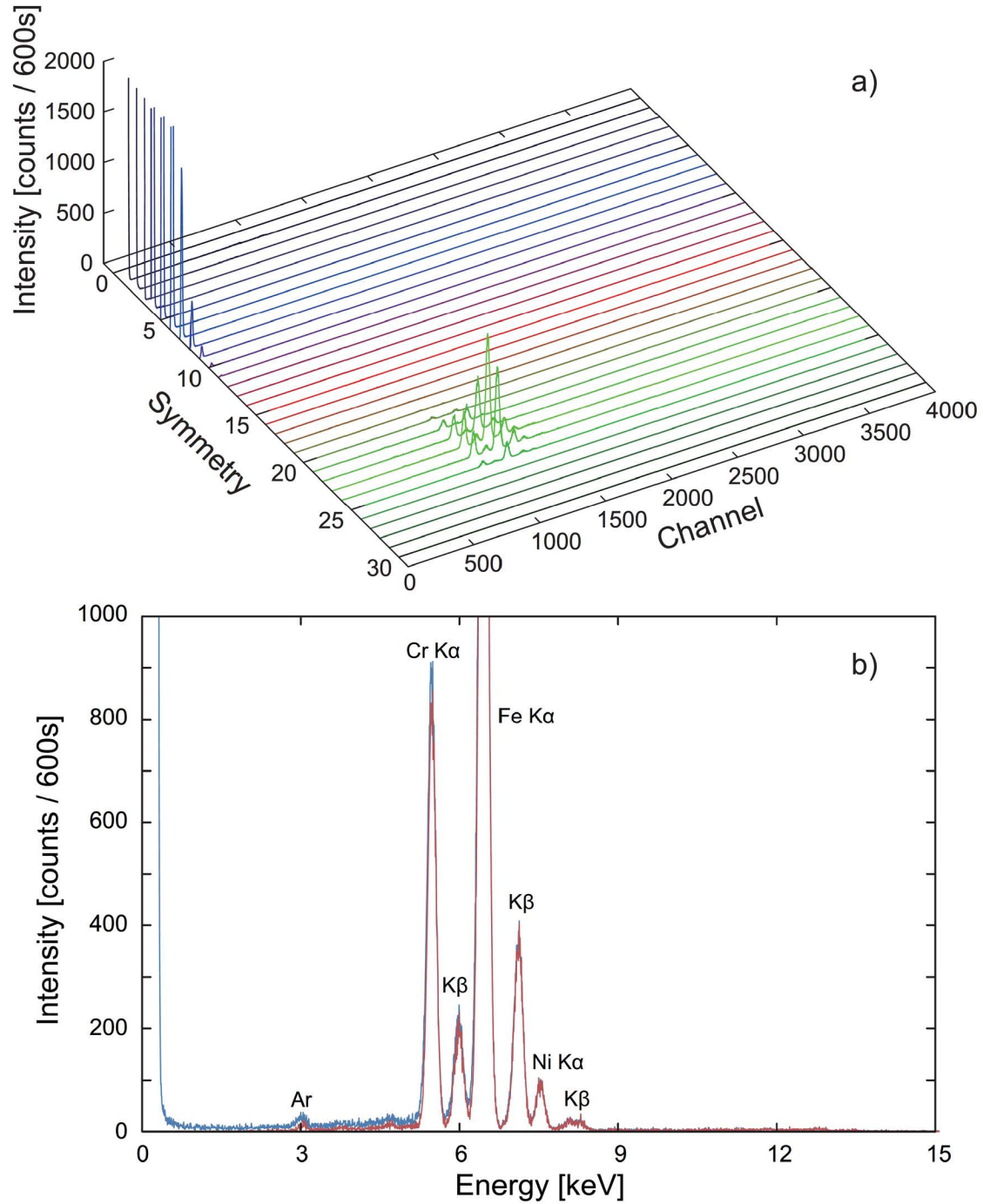


Fig. 8.3 a) X-ray fluorescence spectra of stainless steel for each symmetry value. b) The comparison of two spectra measured with our asymmetry discriminator (red line: signals with symmetry larger than 20 were accepted) and without discriminator (blue line).



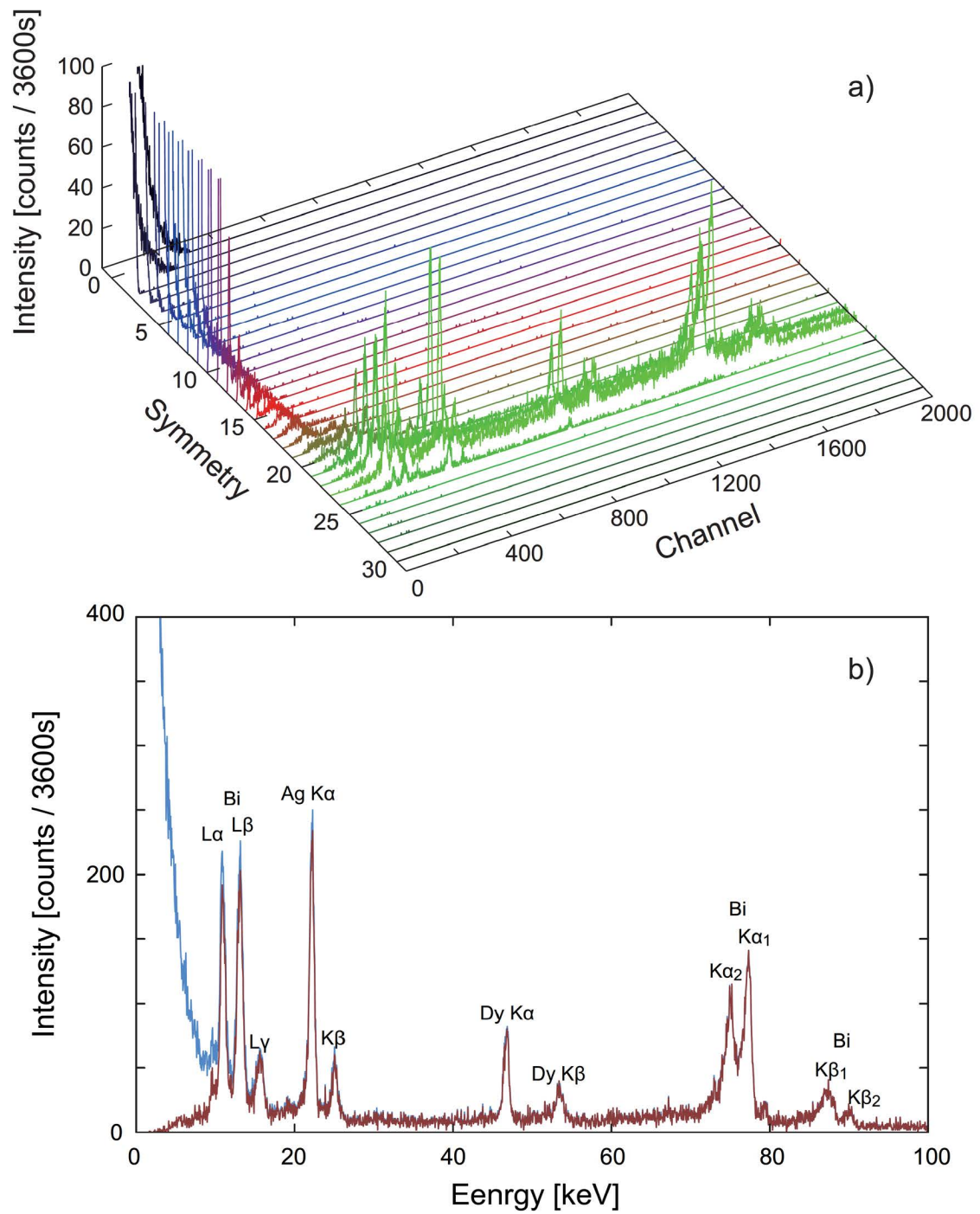


Fig. 8.4 a) X-ray spectra of X-ray emitted from  $^{226}\text{Ra}$  RI X-ray source. b) The comparison of two spectra measured with our asymmetry discriminator (red line: signals with symmetry larger than 20 were accepted) and without discriminator (blue line).



## 第9章

### 結論

本論文は、X 線分析装置及び X 線検出器の信号処理を行うためのソフトウェアの開発とそれを用いた微小 X 線ピークの計測による化学効果に関する研究成果をまとめたものである。

第1章では、本研究の背景を2節に分けて示した。まずデジタル信号処理について述べ、次に X 線分析におけるデジタル信号処理について述べた。X 線光源の発展に対して検出器、信号処理装置の性能が不足している。新たな信号処理アルゴリズムの開発の為に、ハードウェアが必要なデジタイズ部分と、完全なソフトウェアとしての信号処理部分に切り分ける必要性について述べた。

第2章では、焦電結晶により STM の探針に高電圧を印加して電界イオン化及び電界放射を行い、イオン電流と電子電流を測定した。電子電流が過去に報告の無いバースト状の変化を示す新現象を発見した。真空度を低下させるとイオン電流もバースト状の電流変化を示した。このことから、電子電流のバースト状の変化が、焦電結晶に取り付けた金属部分からの電子放出が非常に高速であり急激な電圧降下を引き起こすので、温度変化による電荷の供給速度を上回り電界放射の閾値電圧を下回ることが原因であることを示した。

第3章では、筆者が開発した X 線の信号分析用ソフトウェアを音声用デジタイザと共に用いることでエネルギー分散型検出器からの信号を処理し X 線スペクトルが得られることを示した。 $^{226}\text{Ra}$  RI 線源からの X 線を CdTe 検出器で検出しそのスペクトルを示した。

第4章では、第3章で開発したソフトウェアを Si PIN 検出器と共に用いることでステンレス鋼の蛍光 X

線分析を行い、スペクトルを示した。

第5章では、周辺デジタル回路からデジタイザが受けるノイズの影響を低減することで、エネルギー分解能を著しく改善されることを示した。ノイズが低減されることで、放射線計数用の高速な ( $\sim 80$  MHz) デジタイザを用いなくとも、音声入力デジタイザのような非常に低速の ( $\sim 200$  kHz) A/D コンバータを用いて、検出器そのもののエネルギー分解能に近い高いエネルギー分解能での計測が可能であることを示した。

第6章では、可視光検出用として市販されている Si PIN ダイオードを用いて X 線の計数器を作製し、ガイガーカウンターとの比較を行った。蛍光 X 線分析等に用いられる低エネルギー ( $\sim 20$  keV) の X 線について PIN ダイオードは十分応用可能であることを示した。また、ガス検出器であるガイガーミュラーカウンターに比べて、固体検出器である Si PIN は体積あたりの X 線散乱断面積が大きく検出効率が高いことを示した。また、 $^{226}\text{Ra}$  RI 線源と共に用いて印刷用紙、フロッピーディスクプラッタの枚数を変化させた際の X 線吸光度を測定し、高い直線性が得られることから、厚み計への応用可能性を示した。

第7章では、二結晶型蛍光 X 線分光装置を用いて Mn 化合物の  $K\beta$  スペクトルの測定を行った。3d 遷移金属の XANES におけるプレエッジピークと、 $K\beta_5$  サテライトピークの遷移の類似性から微小な  $K\beta_5$  ピークの強度の化合物による変化について検討を行った。XANES におけるプレエッジピークと同様に  $K\beta_5$  の強度変化も従来言われていた 3d-1s 四重極遷移ではなく d-p 混成軌道からの 3p-1s 双極子遷移により矛盾なく説明できることを示した。

第8章では、信号を時間軸方向の対称性によって分別するアルゴリズムを開発し、このアルゴリズムを用いることで、回路ノイズによる低エネルギー領域のノイズを低減できることを示した。また、強いピークの低エネルギー側に見られる不完全電荷捕集等によるテールングについても低減されることを示した。

また、付録 A では音声入力デバイスを用いた信号測定ソフトウェアについて説明している。

## 付録 A

# 音声入力デジタイザを用いた信号測定ソフトウェア

筆者が開発したソフトウェアは, 原理的には音声デジタイザを用いたオシロスコープに信号処理部を付加したものであると言える. 本章では, 音声入力を信号の測定に用いる基礎として, Windows OS(Operating System) 上で動作する信号表示ソフトウェアを作成する.

### A.1 信号の取得

音声デジタイザでデジタイズされた信号を配列にコピーする方法を述べる. 具体的な操作を以下に示す.

1. 音声入力デバイスを開く.
2. 入力を開始する.
3. 得られた信号を処理する.
4. 入力を停止する.
5. 音声入力デバイスを閉じる.

本章では Windows API(Application Programming Interface) の一部である Windows Multimedia API(以下, WinMM) を用いた C# プログラムのサンプルを紹介する. 他の API としては, ASIO(Audio Stream Input Output), Direct Sound, WASAPI(Windows Audio Session API) などがある. WinMM の関数は `winmm.dll` に定義されており, 音声入力を受け取るには `waveIn` で始まる関数群を使用する. C# を用いて DLL(Dynamic Link Library) に定義された Windows API の関数を直接呼び出す方法は本章の最後



A.7節で紹介する。また、C/C++ では Windows SDK(Software Development Kit) で提供されるヘッダファイルをインクルードすることで開発することができる。本章で示すコード断片は、共通のクラスの一部を抜き出したものであることに注意されたい。

## A.2 音声入力デバイスを開く

音声入力デバイスを開くには、システム上に存在するデバイスを列挙し、その中から適切なデバイスを選択する。選択したデバイスを、録音に必要なパラメータ - 周波数・量子化ビット数・チャンネル数 - を指定して開く。この操作を行うコードの概要を List. A.1に示す。

Listing A.1 音声入力デバイスを開く

```
1 class AudioInputDevice
2 {
3     public uint ID { get; private set; }
4
5     private WaveInCaps wic;
6
7     private IntPtr handle;
8     private WaveFormatEx format;
9
10    private Thread recorder;
11    private ManualResetEventSlim ready = new ManualResetEventSlim(false);
12
13    private AudioInputDevice(uint id)
14    {
15        this.ID = id;
16        waveInGetDevCaps((UIntPtr)ID, out wic, Marshal.SizeOf(typeof(WaveInCaps)));
17    }
18
19    public void Open(int samplingFrequency, int quantizationBitRate, int channels)
20    {
21        this.format = new WaveFormatEx()
22        {
23            wFormatTag = WaveFormatTags.PCM,
24            nChannels = (ushort)channels,
25            nSamplesPerSec = (uint)samplingFrequency,
26            nAvgBytesPerSec =
27                (uint)(channels * (quantizationBitRate / 8) * samplingFrequency),
28            nBlockAlign = (ushort)(channels * (quantizationBitRate / 8)),
29            wBitsPerSample = (ushort)quantizationBitRate,
30            cbSize = 0
31        };
32
33        waveInOpen(out this.handle, (UIntPtr)ID, ref format, this.Callback, UIntPtr.Zero,
```

```

        DeviceOpenFlags.CallbackFunction);
34
35     recorder = new Thread(RecorderThreadProc);
36     recorder.Start();
37     ready.Wait();
38 }
39
40 private void Callback(
41     IntPtr hwi,
42     WaveformAudioInputMessages uMsg,
43     UIntPtr dwInstance,
44     UIntPtr dwParam1,
45     UIntPtr dwParam2)
46 {... }
47
48 private unsafe void RecorderThreadProc()
49 {... }
50
51 public static AudioInputDevice[] EnumDevices()
52 {
53     uint nDevices = waveInGetNumDevs();
54     AudioInputDevice[] devices = new AudioInputDevice[nDevices];
55     for (uint i = 0; i < nDevices; i++)
56         devices[i] = new AudioInputDevice(i);
57     return devices;
58 }
59 }

```

サンプルでは、`EnumDevices` メソッドでシステム上の音声入力デバイスを列挙する。 `waveInGetNumDevs` 関数でシステム上のデバイス数を取得し、0 ベースのデバイス ID を用いて `AudioInputDevice` クラスの新しいインスタンスを初期化している。コンストラクタでは、`waveInGetDevCaps` 関数によりデバイスの情報を取得している。 `WaveInCaps` 構造体 (Windows API では `WAVEINCAPS` 構造体) が含む情報には、サンプルコードで用いているデバイス名に加えて、デバイスの製造者、製品番号、ドライババージョン、名前、対応する音声入力形式が含まれる。

デバイスを開く操作は `Open` メソッドで行う。サンプリング周波数、量子化ビット数、チャンネル数を引数として受け取り、それらの情報を `WaveFormatEx` 構造体 (Windows API では `WAVEFORMATEX` 構造体) に格納する。続いて、`waveInOpen` 関数に音声入力の形式情報を保持した `WaveFormatEx` 構造体とコールバック関数を指定してデバイスを開いている。開かれたデバイスのハンドルは `waveInOpen` 関数の第一引数

で返される。ここで、`waveInOpen` 関数に渡されるコールバック関数の内部において他の `WinMM` の関数を呼び出すとデッドロックを引き起こすことに注意しなくてはならない。本サンプルでは、`recorder` という別のスレッドを用いて処理を行うことで、デッドロックが発生しないようにした。シグナルを通してスレッドの同期機構を実現するために `ManualResetEventSlim` のインスタンス `ready` を使用している。`recorder` スレッドにおいて音声入力を開始するための初期化が完了すると、イベント `ready` はシグナル状態に設定される。

### A.3 入力を開始する

音声入力を開始するには、デジタイズされた信号を受け取る入力バッファを作成し、デバイスに送信する必要がある。List. A.2にコード断片を示す。

Listing A.2 入力を開始する

```
1 class AudioInputDevice
2 {
3     ...
4     private unsafe void RecorderThreadProc()
5     {
6         const uint bufferLength = 65536;
7         int bufferCount = 8;
8         fixed (WaveHeader* buffers = new WaveHeader[bufferCount])
9         {
10             for (int i = 0; i < bufferCount; i++)
11             {
12                 buffers[i].lpData = VirtualAlloc(
13                     IntPtr.Zero, (UIntPtr)bufferLength,
14                     MemoryOperations.Reserve | MemoryOperations.Commit,
15                     MemoryProtectionOptions.ReadWrite);
16                 buffers[i].dwBufferLength = bufferLength;
17                 waveInPrepareHeader(this.handle, ref buffers[i],
18                     Marshal.SizeOf(typeof(WaveHeader)));
19                 waveInAddBuffer(this.handle, ref buffers[i],
20                     Marshal.SizeOf(typeof(WaveHeader)));
21             }
22             ready.Set();
23             ...
24         }
25     }
26
27     public void Start()
28     {
29         waveInStart(this.handle);
```

```
30 }  
31  
32 ...  
33 }
```

前節のサンプルにおいて開始された **recorder** スレッドにおいて入力バッファの作成とデバイスへの送信を行っている。実行時にガベージコレクタによる再配置を防ぐ必要のある変数については **fixed** ステートメントを用いている。**VirtualAlloc** 関数によって入力バッファを確保し、**waveInPrepareHeader** 関数で初期化している。初期化されたバッファは **waveInAddBuffer** 関数を用いてデバイスに送信する。複数のバッファを用意しているのは、バッファに保存されない信号が発生しないようにするためである。**ready** イベントをシグナル状態にすることで初期化が完了したことを、待機中の **Open** メソッドに通知している。

バッファの設定が完了した状態で **waveInStart** 関数を呼び出せば、入力信号が順次バッファにコピーされる。

## A.4 記録された信号を配列にコピーする

入力を開始すると、デバイスに送信されたバッファに信号が書き込まれ、一杯になったバッファはアプリケーションに返される。信号処理アプリケーションにおいては、返されたバッファの内容を処理し、再度デバイスに送信する必要がある。

WinMM のウェーブフォーム音声入力デバイスを PCM(Pulse Code Modulation) 形式を指定して開いた場合、バッファはリトルエンディアンの整数型の配列となっている。量子化ビット数が 16、チャンネル数が 2 である場合についてのコードを List. A.3に示す。

Listing A.3 記録された信号を配列にコピーする

```
1 delegate void SignalReceivedEventHandler(AudioInputDevice device, int channel, int value);  
2  
3 class AudioInputDevice  
4 {  
5     ...
```



```

6  private Queue<WaveHeader> recordedBuffers = new Queue<WaveHeader>();
7  public event SignalReceivedEventHandler SignalReceived;
8
9  private void Callback(
10     IntPtr hwi,
11     WaveformAudioInputMessages uMsg,
12     UIntPtr dwInstance,
13     UIntPtr dwParam1,
14     UIntPtr dwParam2)
15  {
16     switch (uMsg)
17     {
18     case WaveformAudioInputMessages.Open:
19     case WaveformAudioInputMessages.Close:
20         break;
21     case WaveformAudioInputMessages.Data:
22         unsafe
23         {
24             lock (recordedBuffers)
25                 recordedBuffers.Enqueue(*(WaveHeader*)dwParam1);
26         }
27         break;
28     }
29 }
30
31 private unsafe void RecorderThreadProc()
32 {
33     const uint bufferLength = 65536;
34     int bufferCount = 8;
35     fixed (WaveHeader* buffers = new WaveHeader[bufferCount])
36     {
37         ...
38         for (WaveHeader header = new WaveHeader(); ;)
39         {
40             int count = 0;
41             lock (recordedBuffers)
42             {
43                 count = recordedBuffers.Count;
44                 if (count > 0)
45                     header = recordedBuffers.Dequeue();
46             }
47             if (count > 0)
48             {
49                 ProcessRecordedBuffer(header);
50
51                 waveInUnprepareHeader(this.handle, ref header,
52                     Marshal.SizeOf(typeof(WaveHeader)));
53                 if (ready.IsSet)
54                 {
55                     waveInPrepareHeader(this.handle, ref header,
56                         Marshal.SizeOf(typeof(WaveHeader)));
57                     waveInAddBuffer(this.handle, ref header,

```

```
58         Marshal.SizeOf(typeof(WaveHeader)));
59     }
60 }
61 else if (!ready.IsSet)
62     break;
63 }
64
65 ...
66 }
67 }
68
69 private unsafe void ProcessRecordedBuffer(WaveHeader header)
70 {
71     uint nBytesPerSample = (uint)this.format.wBitsPerSample / 8;
72     uint nSamplesRecorded = header.dwBytesRecorded / this.format.nBlockAlign;
73     byte* lpData = (byte*) header.lpData;
74     byte[] temp = new byte[2];
75     for (uint s = 0; s < nSamplesRecorded; s++)
76     {
77         uint offset = s * this.format.nBlockAlign;
78         for (uint ch = 0; ch < this.format.nChannels; ch++)
79         {
80             uint o = offset + ch * nBytesPerSample;
81             temp[0] = lpData[o];
82             temp[1] = lpData[o + 1];
83
84             int value = BitConverter.ToInt16 (temp, 0);
85             SignalReceived(this, (int)ch, value);
86         }
87     }
88 }
89
90 ...
91 }
```

一杯になったバッファは、`waveInOpen` 関数に指定したコールバック関数を通してアプリケーションに返される。返されたバッファはそのまま `recordedBuffers` キューにエンキューする。エンキューされたバッファは `recorder` スレッドでデキューされ、`ProcessRecordedBuffer` メソッドで処理された後、再度デバイスに送信される。本サンプルでは、`ready` イベントが非シグナル状態である場合にバッファを再登録しないロジックが実装されている。

バッファの内容を処理する `ProcessRecordedBuffer` メソッドでは、最も古いサンプルから順にチャンネル毎に信号を整数値に変換し、`SignalReceived` イベントを発生させている。`SignalReceived` イベント



にイベントハンドラを登録することで信号の表示や保存、トリガー処理などが行えるよう設計した。

## A.5 入力を停止する

入力を一時的に停止する場合には、`waveInStop` 関数を呼び出す。再度開始する場合は `waveInStart` 関数を呼び出す。`waveInStop` 関数では、現在のバッファのみが処理済みとなりアプリケーションに返されるため、特別な処理は必要ない。入力を停止する部分のコードを List. A.4に示す。

Listing A.4 入力を停止する

```
1 class AudioInputDevice
2 {
3     ...
4     public void Stop()
5     {
6         waveInStop(this.handle);
7     }
8     ...
9 }
```

## A.6 デバイスを閉じる

入力を停止してデバイスを閉じるには、デバイスに送信したバッファをすべて解放しなくてはならない。

WinMM では `waveInReset` 関数を呼び出すことで、すべてのバッファを処理済みとしてアプリケーションに返させることができる。デバイスを閉じる部分のコードを List. A.5に示す。

Listing A.5 デバイスを閉じる

```
1 class AudioInputDevice
2 {
3     ...
4     private unsafe void RecorderThreadProc()
5     {
6         const uint bufferLength = 65536;
7         int bufferCount = 8;
8         fixed (WaveHeader* buffers = new WaveHeader[bufferCount])
9         {
10             ...
11             for (int i = 0; i < bufferCount; i++)
12                 VirtualFree(buffers[i].lpData, UIntPtr.Zero, MemoryOperations.Release);
13         }
```

```
14     }
15
16     public void Close()
17     {
18         ready.Reset();
19         waveInReset(this.handle);
20         recorder.Join();
21
22         waveInClose(this.handle);
23     }
24     ...
25 }
```

デバイスを閉じるために `Close` メソッドが呼び出されると、まず `ready` イベントが非シグナル状態に設定されて、処理済みバッファの再登録を停止する。その状態で `waveInReset` 関数を呼びだしてすべてのバッファを処理済みとし、デバイスから送り返させる。`recorder` スレッドは、送り返されたバッファに関連付けられたリソースを解放して終了する。`Close` メソッドは `recorder` スレッドが終了したことを確認してデバイスを閉じることとなる。操作の順序が前後すると不具合が発生する可能性もあるので、スレッド間の同期処理には十分注意を払いたい。

## A.7 C# で Windows API を使用する

C# のコードから DLL に定義されたアンマネージ関数を呼び出すには、プラットフォーム呼び出しと呼ばれるサービスを使用する。プラットフォーム呼び出しでは、DLL を検索、ロードし、関数を呼び出す。関数呼び出しの際、引数は必要に応じてマーシャリングされる。アンマネージ関数に対するマネージ定義には、`System.Runtime.InteropServices.DllImportAttribute` 属性を使用する。アンマネージ関数に引き渡された変数は、CLR(Common Language Runtime) の管理から離れていることに留意しなければならない。

また、Windows API を使用する際に必要となる構造体のマネージ定義においても、通常の構造体定義に属性を付加する。`System.Runtime.InteropServices.StructLayoutAttribute` 属性によって、構造体のメンバを整列する方法を指定する。`LayoutKind.Sequential` を用いて、構造体のメンバがアンマネー

メモリ上においてコードに表示される順番に従ってレイアウトされるようにすることができる。C/C++ の共用体を実現する際には `LayoutKind.Explicit` を用いてレイアウトを明示的に指定する。

# 研究業績

## 原著論文

1. 中江 保一, 河合 潤: ノート型パソコンの音声入力用 A/D コンバータを用いた X 線計測, X 線分析の進歩, 41, pp. 157-163 (2010).
2. Y. Nakaye and J. Kawai: Recording X-ray Spectra with an Audio Digitizer, X-ray Spectrom., 39, pp. 318-320 (2010).
3. 中江 保一, 河合 潤: 焦電結晶によるパルス状の電界放射, X 線分析の進歩, 42, pp. 249-253 (2011).
4. 中江 保一, 河合 潤: 音声入力用 A/D コンバータを用いた X 線計測, X 線分析の進歩, 42, pp. 255-259 (2011).
5. Y. Nakaye and J. Kawai: Si PIN X-ray Photon Counter, X-ray Spectrom., 40, pp. 257-259 (2011).
6. Y. Nakaye and J. Kawai: EDXRF with an audio digitizer, X-ray Spectrom., 40, pp. 446-448 (2011).

## 国際会議での発表

1. Y. Nakaye and J. Kawai: Recording X-ray spectra using a music digitizer in a laptop computer, The 13th Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Gothenburg, Sweden, June 15-19, 2009 (Poster presentation).
2. Y. Nakaye, E. Hiro, T. Yamamoto and J. Kawai: Observation of Pulsed Field Emission driven by

- a Pyroelectric Crystal, The 13th Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Gothenburg, Sweden, June 15-19, 2009 (Poster presentation).
3. Y. Nakaye and J. Kawai: X-ray measurement by sound recorder in a notebook computer, Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century, Kyoto, Japan, September 6-9, 2009 (Poster presentation).
  4. Y. Nakaye and J. Kawai: Recording X-ray spectra using a music digitizer: 180 eV FWHM at 5.9 keV, European Conference on X-ray Spectrometry, Figueira da Foz, Portugal, June 20-25, 2010 (Oral presentation).
  5. Y. Nakaye and J. Kawai: Si PIN Geiger counter, European Conference on X-ray Spectrometry, Figueira da Foz, Portugal, June 20-25, 2010 (Poster presentation).
  6. Y. Nakaye and J. Kawai: X-ray spectrometry using an audio digitizer, Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century, Daejeon, Korea, June 27-30, 2010 (Oral presentation).
  7. Y. Nakaye and J. Kawai: A noise reduction algorithm for digital signal processors, The 60th Annual Conference on Application of X-ray Analysis, August 1-5, 2011 (Poster presentation: XRF best poster).

## 国内会議での発表

1. 中江 保一, 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤: 焦電結晶を用いたイオン化法の開発, 第2回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー, 滋賀, 2008年8月19-21日 (ポスター発表: 若手優秀賞).
2. 中江 保一, 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤: 焦電結晶のイオン化への応用, 第44回X線分析討論会, 東京, 2008年10月18-19日 (口頭発表).
3. 中江 保一, 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤: 焦電結晶を用いたイオン化法の開発, 第52回日本学会材料工学連合講演会, 京都, 2008年10月22-24日 (口頭発表).
4. 中江 保一, 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤: 焦電結晶を用いたイオン・電子源の開発と電流制御, 第70



- 回分析化学討論会, 和歌山, 2009 年 5 月 16-17 日 (口頭発表).
5. 中江 保一, 河合 潤: デジタル録音を用いた X 線計測ソフトウェアの開発, 第 3 回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー, 京都, 2009 年 8 月 5-7 日 (ポスター発表: 若手優秀賞).
  6. 中江 保一, 河合 潤: デジタル録音による X 線計測, 東京コンファレンス 2009, 千葉, 2009 年 9 月 2-4 日 (ポスター発表).
  7. 中江 保一, 河合 潤: デジタル録音を用いた X 線計測とソフトウェア開発, 第 53 回日本学術会議材料工学連合講演会, 京都, 2009 年 10 月 19-21 日 (口頭発表).
  8. 中江 保一, 河合 潤: デジタル録音とソフトウェア DSP による X 線計測, 第 45 回 X 線分析討論会, 大阪, 2009 年 11 月 5,6 日 (口頭発表).
  9. 中江 保一, 河合 潤: デジタル録音の X 線計測への応用, 第 26 回 PIXE シンポジウム, 千葉, 2009 年 11 月 18-20 日 (口頭発表).
  10. 中江 保一, 河合 潤: 音声入力用 A/D コンバータの分析への応用と信号処理用ソフトウェアの開発, 第 71 回分析化学討論会, 島根, 2010 年 5 月 15-16 日 (ポスター発表).
  11. 中江 保一, 河合 潤: Si PIN フォトダイオードを用いた X 線検出器, 第 46 回 X 線分析討論会, 広島, 2010 年 10 月 22-23 日 (ポスター発表).
  12. 中江 保一, 河合 潤: 電子ライターを用いた X 線管, 第 46 回 X 線分析討論会, 広島, 2010 年 10 月 22-23 日 (ポスター発表).
  13. 中江 保一, 河合 潤: 音声入力用デジタイザを用いた X 線計測, 第 27 回 PIXE シンポジウム, 京都, 2010 年 11 月 17-19 日 (口頭発表).
  14. 中江 保一, 河合 潤: 3d 遷移金属蛍光 X 線スペクトルにおける K  $\beta$  5 サテライトと XANES プレエッジピークの類似性, 第 47 回 X 線分析討論会, 福岡, 2011 年 10 月 28-29 日 (ポスター発表).



## ソフトウェア

1. 簡易 X 線スペクトル測定表示ソフトウェア, 株式会社 エックスレイ プレシジョンより発売 (2010 年 7 月).